

# TETRAETHOXYALLEN

Äquivalent des Malonester-1,1- bzw.  
Malonester-1,3-Dianions

von

Walter Rost

aus Hambühl/Mfr.

*Duss  
Erlangen  
1985*



# TETRAETHOXYALLEN

Äquivalent des Malonester-1,1- bzw.  
Malonester-1,3-Dianions

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
Walter Rost  
aus Hambühl/Mfr.

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen  
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1985

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte: Professor Dr. R.W. Saalfrank

Zweitberichterstatte: Professor Dr. R. Weiss

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R.W. Saalfrank, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken für die ständige Unterstützung durch viele wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Professor Dr. H.G. v. Schnering und Herrn Dr. K. Peters, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, danke ich für die Erstellung der Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn Professor Dr. R. Gleiter, Universität Heidelberg, für die Aufnahme der PE-Spektren.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1982 bis April 1985 am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546226\\_0003](https://archive.org/details/IA41546226_0003)

Herrn Professor Dr. H.-J. Bestmann danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit.

Mein Dank gilt ferner allen Institutsangehörigen, Mitarbeitern und Studenten, die mich bei dieser Arbeit durch ihr freundliches Entgegenkommen und ihre tatkräftige Hilfe unterstützt haben.



Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Für R. und E.-M.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                               | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1.       Thematik<br>und Zielsetzung                                          | 1     |
| 2.       Allgemeiner Teil<br>Theoretische Grundlagen                          | 2     |
| 2.1.     Der 1,1-dinukleophile Charakter Tetradonor-<br>substituierter Allene | 2     |
| 2.2.     Dianionen                                                            | 6     |
| 2.2.1.   1,n-Dianionen                                                        | 6     |
| 2.2.1.1. Y-konjugierte Dianionen                                              | 6     |
| 2.2.1.2. Linear konjugierte und cyclische Dianionen                           | 12    |
| 2.2.1.3. 1,n-Dianionen als Synthesebausteine                                  | 16    |
| 2.2.2.   1,1-Dianionen                                                        | 19    |
| 2.2.3.   Syntheseäquivalente für bisher unzugäng-<br>liche Dianionen          | 24    |
| 3.       Spezieller Teil<br>Eigene Arbeiten                                   | 30    |
| 3.1.     Synthese Tetradonor-substituierter Allene                            | 30    |
| 3.2.     Tetraethoxyallen (TEA)                                               | 35    |
| 3.2.1.   Synthese                                                             | 35    |
| 3.2.2.   Spektroskopische Befunde und ihre<br>Interpretation                  | 39    |
| 3.2.2.1. IR- und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren                                | 39    |
| 3.2.2.2. PE-Spektren                                                          | 44    |

|          |                                                                         |     |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.     | Tetraethoxyallen (TEA): Synthon des Malonester-1,1-dianions             | 51  |
| 3.3.1.   | 1. Realisierungsstufe (Monoanion)                                       | 51  |
| 3.3.1.1. | Umsetzungen von TEA mit Sulfensäurehalogeniden und Carbonsäurederivaten | 51  |
| 3.3.1.2. | Erzeugung und Abfangreaktion eines $\alpha$ -Acylketens                 | 59  |
| 3.3.2.   | 2. Realisierungsstufe (Dianion)                                         | 62  |
| 3.3.2.1. | Umsetzungen von TEA mit Dicarbonsäuredichloriden                        | 62  |
| 3.3.2.2. | Umsetzungen von TEA mit 1,1-Dichlorverbindungen                         | 78  |
| 3.3.3.   | TEA - Synthon eines Donor/Akzeptor-substituierten Acetylens             | 97  |
| 4.       | Experimenteller Teil                                                    | 112 |
| 4.1.     | Vorbemerkungen                                                          | 112 |
| 4.2.     | Synthese der Ausgangsverbindungen                                       | 114 |
| 4.3.     | Synthese von Tetraethoxyallen (TEA)                                     | 116 |
| 4.4.     | Mononukleophiles Verhalten - Ketenacetale                               | 118 |
| 4.5.     | Dinukleophiles Verhalten                                                | 126 |
| 4.6.     | Umsetzungen von TEA mit Phenylpropionssäurechlorid und Hexafluoraceton  | 147 |
| 5.       | Röntgenstrukturen                                                       | 154 |
| 6.       | Zusammenfassung                                                         | 172 |
| 7.       | Literaturverzeichnis                                                    | 181 |

# Liste der verwendeten Symbole

|                                     |                                      |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| A                                   | Elektronenakzeptor                   |
| Ac                                  | Acetyl                               |
| Ad                                  | Adamantyl                            |
| t-Am                                | t-Amyl                               |
| B                                   | Base                                 |
| $\beta$                             | Resonanzintegral<br>(Energieeinheit) |
| n-Bu                                | n-Butyl                              |
| t-Bu                                | t-Butyl                              |
| $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR | $^1\text{H}$ entkoppelt              |
| Cp                                  | Cyclopentadienyl                     |
| DME                                 | 1,2-Dimethoxyethan                   |
| DMF                                 | Dimethylformamid                     |
| E                                   | Elektrophil                          |
| En                                  | Energie                              |
| Et                                  | Ethyl                                |
| FMO                                 | Frontier Molecular Orbital           |
| Hal                                 | Halogen                              |
| HMPT                                | Hexamethylphosphorsäuretriämid       |
| HOMO                                | Highest Occupied Molecular Orbital   |
| IP                                  | Ionisationspotential                 |
| LUMO                                | Lowest Unoccupied Molecular Orbital  |
| M                                   | Metall                               |

|        |                                                 |
|--------|-------------------------------------------------|
| Me     | Methyl                                          |
| Nu     | Nukleophil                                      |
| PES    | Photoelektronenspektroskopie                    |
| Ph     | Phenyl                                          |
| i-Pr   | i-Propyl                                        |
| R      | Alkyl- und Arylgruppen                          |
| TEA    | Tetraethoxyallen                                |
| THF    | Tetrahydrofuran                                 |
| TMEDA  | Tetramethylethylenediamin                       |
| TosMIC | (p-Toluolsulfonyl)-methylisocyanid              |
| TosOH  | p-Toluolsulfonsäure                             |
| X, Y   | Abgangsgruppen<br>(falls nicht näher erläutert) |

## 1. Thematik und Zielsetzung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, inwieweit TEA dinukleophilen Charakter aufweist und präparativ als Synthone eines Malonester-1,1-dianions eingesetzt werden kann. TEA als 1,1-Dianionssystem aufzufassen ist deshalb von besonderem Interesse, da es gegenwärtig nicht gelingt, Malonester direkt durch doppelte Deprotonierung in sein Dianion zu überführen /1/.

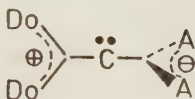
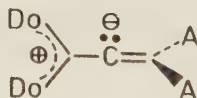
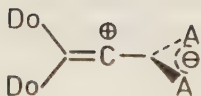
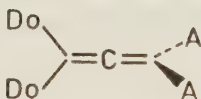
Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR- und PE-Spektren von Tetradonor-, Donor/Akzeptor- und Tetraakzeptor-substituierten Allenen lassen Rückschlüsse auf die Ladungsdichteverteilung dieser Cumulene und somit Vorhersagen in bezug auf ihre Reaktivität zu. Demnach kann TEA durchaus als Syntheseäquivalent eines Malonester-1,1-dianions gelten.

Durch Umsetzung von TEA mit einer breit gefächerten Auswahl von Elektrophilen sollte die Synthese von neuen Cumulenen, Heterocumulenen, Lactonen variabler Ringgröße, Heterocyclen u.a.m. möglich sein.

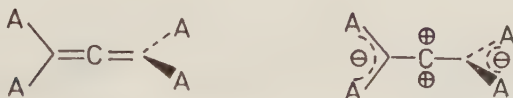
## 2. Allgemeiner Teil - Theoretische Grundlagen

### 2.1. Der 1,1-dinukleophile Charakter Tetrador-substituierter Allene

Donor/Akzeptor-substituierte Allene 1 sind ambiphil und reagieren am Zentralatom sowohl mit Nukleophilen als auch mit Elektrophilen /2, 3/. Darüberhinaus zeigen geeignet Donor/Akzeptor-substituierte Allene aber auch carbenähnliche Reaktionen /4, 5/.

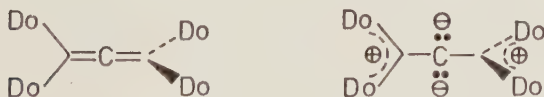


Wendet man entsprechende einfache Überlegungen auf die Elektronenverteilung Tetraakzeptor-substituierter Allene 2 an, so erwartet man am Zentralatom dieser Systeme formal dielektrophilen Charakter.



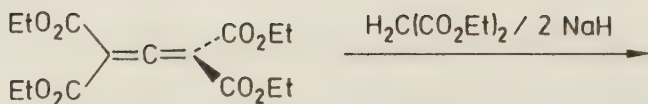
2

Tetradonor-substituierte Allene 3 sollten dagegen formal dinukleophile Eigenschaften besitzen und am Zentralatom von Elektrophilen zweimal angreifbar sein.

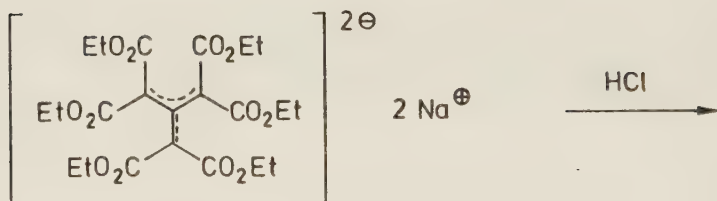


3

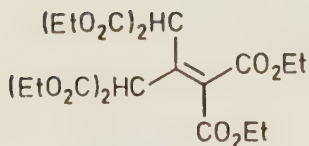
Allentetracarbonsäure-tetraethylester 4 reagiert mit Malonester in Gegenwart von Natriumhydrid formal als 1,1-Dikation. Dabei entsteht das Dinatriumsalz 5, das anschließend durch Zusatz von Salzsäure den 2-[Bis(ethoxycarbonyl)methyl]-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester 6 liefert /6/.



4

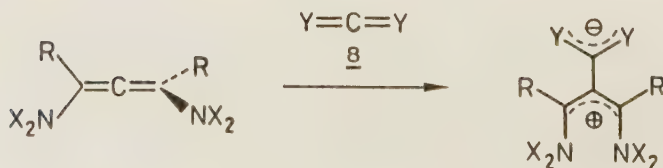


5



6

Elektronenreiche Allene wie Tetrakis(dialkylamino)allene 7 liefern mit Elektrophilen 8 stabile Dipole 9 /7 - 9/.



7

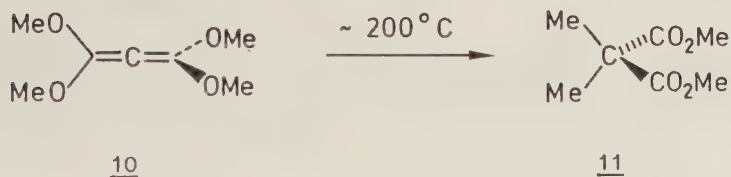
9

R = OEt, NX<sub>2</sub>

X = Me, Et

Y = O, S, C(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>

Das einzige, bisher bekanntgewordene Beispiel, bei dem ein Tetradonor-substituiertes Allen formal (!) als 1,1-Dianion reagiert, ist Tetramethoxyallen 10, das beim Erhitzen in den Dimethylmalonsäure-dimethylester 11 umlagert /10/.



## 2.2. Dianionen

### 2.2.1. 1,n-Dianionen

#### 2.2.1.1. Y-konjugierte Dianionen

Das Prinzip der cyclischen Aromatizität /11/ war für die Geschichte der organischen Chemie von entscheidender Bedeutung. Die HÜCKEL- $\pi$ -Molekularorbitaltheorie /12, 13/ liefert Vorhersagen für die relativen Stabilitäten verschiedener  $\pi$ -Systeme /14/. Sie kann auch dazu benutzt werden um die Stabilisierungsenergien konjugierter Polyanionen abzuschätzen /15/. Danach sollte das Cyclobutadien-dianion im Vergleich zu linear konjugierten bzw. Y-konjugierten Dianionen stabilisiert sein. Das MO-Schema /14/ der  $\pi$ -Systeme dieser drei Dianionen ( $6\pi$ -Elektronen) ist in Abb. 1 gezeigt. Man erkennt, daß das Cyclobutadien-dianion mit einer Gesamtdelokalisierungsenergie von  $4.000\beta$  gegenüber einem linearen (Gesamtdelokalisierungsenergie  $3.236\beta$ ) bzw. einem Y-förmigen Dianion (Gesamtdelokalisierungsenergie  $3.462\beta$ ) stark favorisiert ist. Neutrale Systeme ( $4\pi$ -Elektronen) bevorzugen dagegen die lineare (Gesamtdelokalisierungsenergie  $4.472\beta$ ) gegenüber cyclischer (Gesamtdelokalisierungsenergie  $4.000\beta$ ) und Y-Konjugation (Gesamtdelokalisierungsenergie  $3.462\beta$ ) /16/.

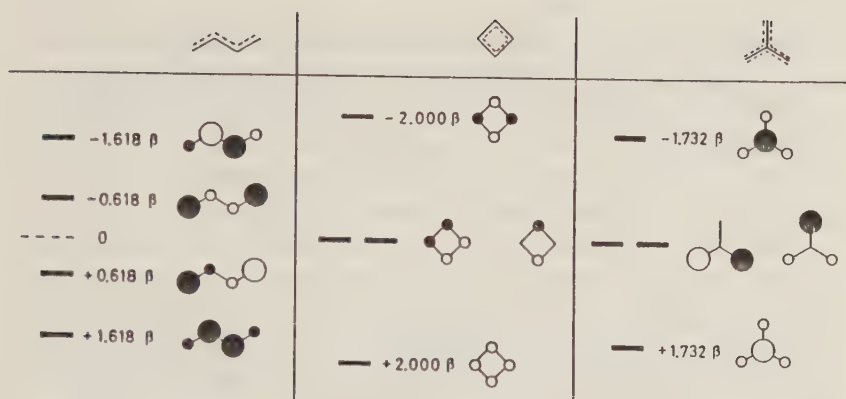
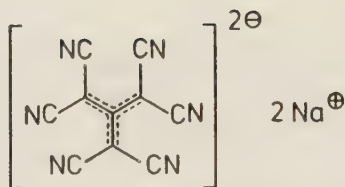
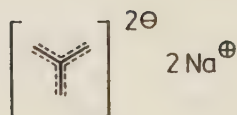


Abb. 1: MO-Schema konjugierter  $C_4$ -Verbindungen

Diesen klaren theoretischen Aussagen entspricht jedoch nicht immer das experimentelle Verhalten. So sind Y- und linear konjugierte Dianionen, welche nach der HÜCKEL-Theorie weniger stabil als ihre cyclischen Isomeren sein sollten, relativ leicht zu synthetisieren /17/. 1958 berichteten MIDDLETON und Mitarbeiter /18/ erstmals über die Synthese eines derartigen Dianions, des Dinatrium-(2-dicyanmethylen-1,1,3,3-propandiids) 12 aus 2-(Dimethoxymethylen)malononitril und Natrium-malononitril. Der Grundkörper, das Dilithium-trimethylenmethandiid 13, wurde 1973 von KLEIN und MEDLIK /19/ hergestellt. Die Existenzfähigkeit von 13 überrascht, da keinerlei Substituenten vorhanden sind, welche zur Stabilisierung beitragen könnten.

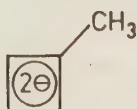


12

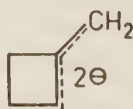


13

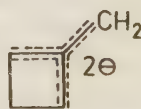
Die Dianionen 14, 15 und 16 wurden auf der Basis der MNDO-SCF-Molekularorbitaltheorie untersucht /20/. Um Änderungen durch  $\pi$ -Effekte beobachten zu können, wurde jeweils das gleiche  $\sigma$ -Gerüst zugrundegelegt (Abb. 2). Die berechneten Standardbildungsenthalpien (MNDO) ergaben dabei, daß die HÜCKEL-Vorhersagen über die Stabilität (beruhend auf  $\beta$ -Werten) für kleine hochgeladene Ringsysteme nicht richtig sind. Y-Konjugation erweist sich als energetisch günstigste Alternative (Abb. 2). Das doppelt geladene aromatische System 14 ist von allen drei betrachteten Isomeren 14, 15 und 16 am wenigsten stabil. Eine Mittelstellung nimmt das Isomere mit linearer Konjugation 15 ein. Das stabilste System ist jedoch das Dianion 16, welches Y-Konjugation besitzt /16/.



14



15



16

|                     |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|
| $H_f^0$             | 877.8 | 822.5 | 758.9 |
| Res.En. ( $\beta$ ) | 2.000 | 1.618 | 1.732 |

Abb. 2: MNDO-Standardbildungsenthalpien konjugierter Systeme in kJ/mol.

Der Grund für die relative Instabilität von 14 ist die Coulombabstoßung, die dann besonders stark ist, wenn die  $\pi$ -Ladung an direkt miteinander verbundenen Atomen lokalisiert ist. Abb. 3 zeigt die mit MNDO erhaltenen Ladungsdichten für die drei verschiedenen Typen der Dianionen 14, 15 und 16. In der cyclisch konjugierten Verbindung 14 tragen alle Atome jeweils Ladungen mit gleichem Vorzeichen, d.h. die elektrostatische Abstoßung ist hier äußerst wirksam. Das linear konjugierte Isomere 15 zeigt ein ähnliches Verhalten. Im Y-System 16 ist dagegen die Anordnung der elektrischen Ladung wesentlich günstiger. Die Ladung ist hier an den endständigen Atomen lokalisiert, wodurch die elektrostatische Abstoßung wesentlich herabgesetzt wird. Diese kleinen hochgeladenen Systeme zeigen, daß die HÜCKEL-Theorie, obwohl sie der organischen Chemie teilweise sehr gute Vorhersagen liefert, hier nicht mehr zu zuverlässigen Ergebnissen führt.

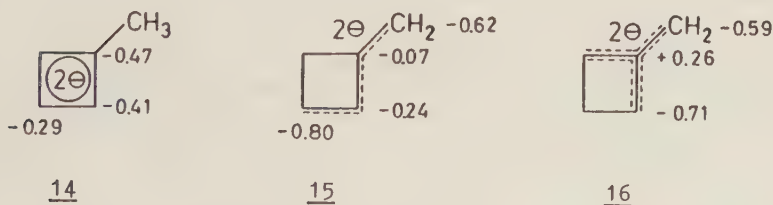
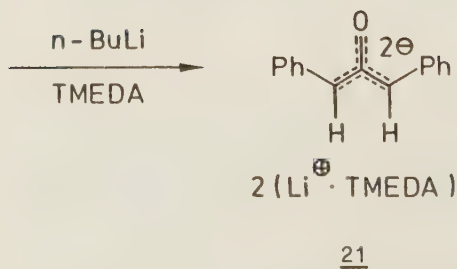
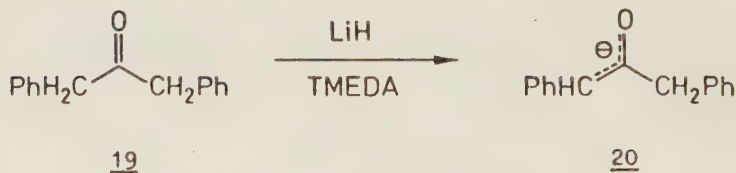
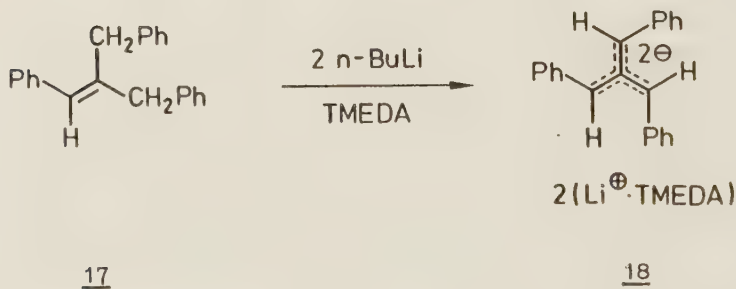


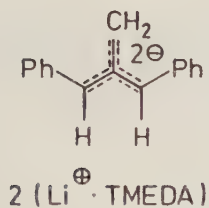
Abb. 3: MNDO-Ladungsdichten für konjugierte Dianionen.

Im Arbeitskreis SCHLEYER wurden erstmals Röntgenstrukturanalysen der stabilen Y-konjugierten Dianionen 18 und 21 angefertigt /16/. Dabei stellte sich heraus, daß Lithium oft überbrückende Positionen einnimmt und vom Lösungsmittel komplexiert wird. Die Synthese von 18 erfolgt durch Metallierung von 1,3-Diphenyl-2-benzyl-1-propen 17 mit

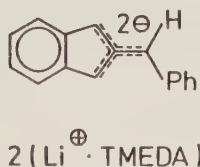
zwei Moläquivalenten einer 1:1 Mischung aus n-BuLi und TMEDA. Das Trimethylenmethan-dianion 21 wurde durch schrittweise Metallierung von Dibenzylketon 19 über das Lithium-enolat 20 dargestellt.



Die Dilithiumsalze 22 und 23 konnten ebenfalls durch Metallierung der entsprechenden Olefine zusammen mit je zwei Molekülen TMEDA kristallin erhalten werden /16/.



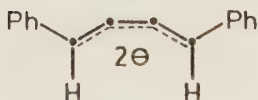
22



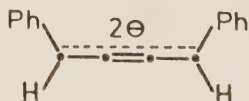
23

### 2.2.1.2. Linear konjugierte und cyclische Dianionen

Linear konjugierte Dianionen sind ebenfalls ausführlich in der Literatur beschrieben /21, 22/. Die Stammverbindung kann durch Metallierung von 2-Buten mit n-BuLi/t-AmOK erzeugt werden /16/. Phenylgruppen als Substituenten in 1,4-Position ermöglichen die Isolierung kristalliner Verbindungen /23, 24/. Die Dianionen 24 und 25 wurden ausgehend von 1,4-Diphenyl-2-buten bzw. 1,4-Diphenyl-2-butin synthetisiert und röntgenographisch untersucht /16/. 24 liegt als cis-Isomer vor. Die beiden Lithiumkationen sind auf entgegengesetzten Seiten des Dianionengerüsts angeordnet. In 25 werden die zwei anionischen Zentren durch die orthogonalen  $\pi$ -Systeme der C/C-Dreifachbindung stabilisiert. MNDO-Berechnungen weisen auf eine bisallylische Struktur des Dianions 25 hin.

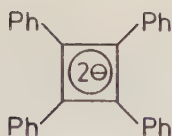


24

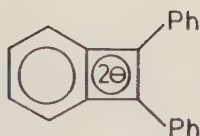


25

Vor kurzem gelang es BOCHE und Mitarbeitern /25/ zwei reine Kohlenwasserstoffderivate des Cyclobutadienyl-dianions zu synthetisieren. Die Stabilität von 26 und 27 dürfte aber eher auf einer Ladungsdelokalisierung durch die Phenylgruppen als auf den Gewinn an Aromatisierungsenergie eines Vierring-dianions beruhen.

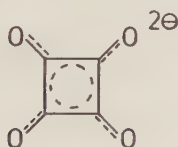


26

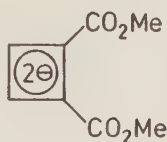


27

Weitere Beispiele für aromatische Cyclobutadien-dianionen sind das Dianion der Quadratsäure 28 /26/ sowie das substituierte Cyclobutadien-dianion 29 /27/.

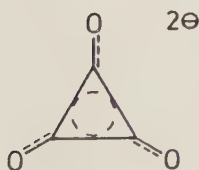


28

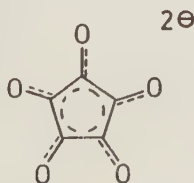


29

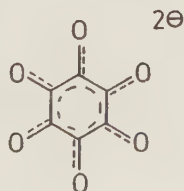
Das Quadratsäure-dianion 28 ist ein Vertreter der cyclischen "Oxocarbon"-dianionen 30, 31 und 32, welche von WEST und Mitarbeitern eingehend untersucht wurden /28, 29/. Die Sauerstoffsubstituenten stabilisieren diese elektronenreichen Systeme.



30

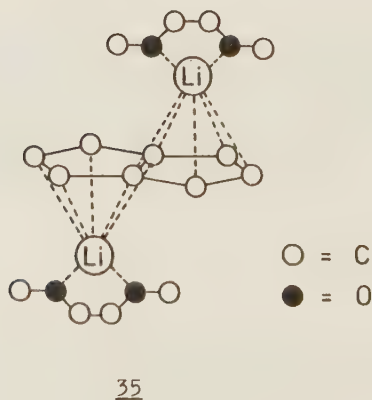
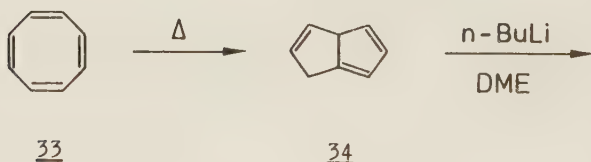


31

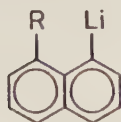


32

Das Pentalen-dianion 35 wurde von KATZ /30/ bereits 1962 synthetisiert, es ist jedoch durch schwierige und teure Vorstufen nicht einfach zugänglich. 35 läßt sich besser durch Reaktion von Bicyclo[3.3.0]octadien 34 mit überschüssigem n-BuLi/DME darstellen /16/. Den Bicyclus 34 erhält man durch Pyrolyse von Cylooctatetraen 33 bei 530°C /31, 32/. Die Röntgenstruktur des Pentalendilithium-2 DME 35 zeigt, daß je ein Lithium ober- und unterhalb der beiden Fünfringe sitzt. Jedes Lithiumatom überbrückt fünf C-Atome in einer penta-hapto-Struktur. Je ein Molekül DME vervollständigt die Koordinationssphäre der beiden Lithiumatome.



1-Lithionaphthalin 36a wird durch n-BuLi in Gegenwart von TMEDA regioselektiv an der benachbarten peri-Position zu 1,8-Dilithionaphthalin 36b metalliert /33/. MNDO-Berechnungen haben gezeigt, daß das peri-Wasserstoffatom in 36a aktiviert ist. Sowohl der LUMO-Koeffizient als auch die C-H-Bindungslänge ist hier am größten /33/.



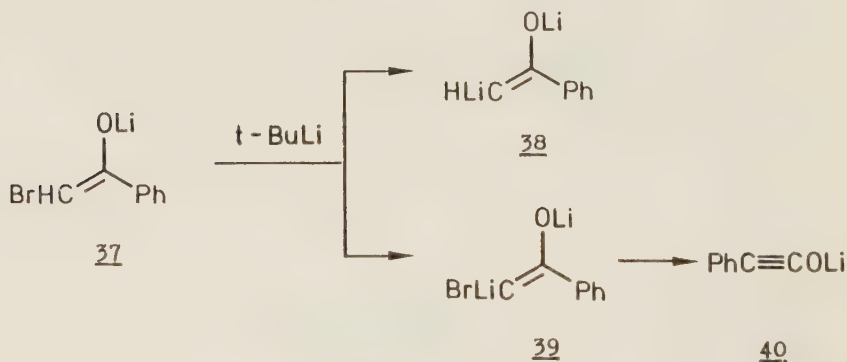
(TMEDA)

|   | a | b  |
|---|---|----|
| R | H | Li |

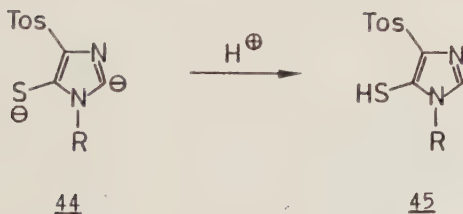
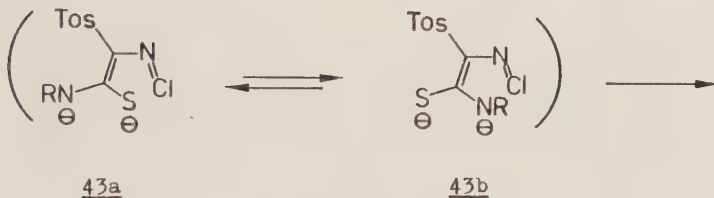
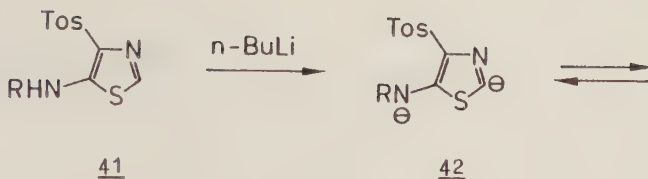
36

### 2.2.1.3. 1,n-Dianionen als Synthesebausteine

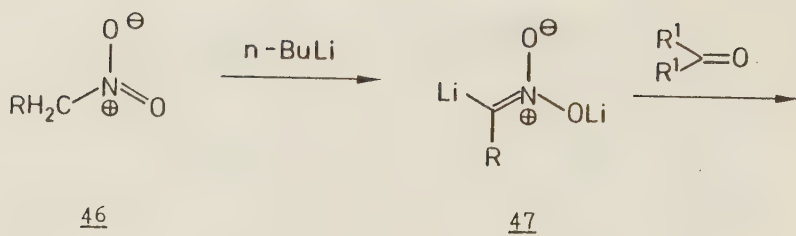
KOWALSKI und FIELDS erhielten aus dem Enolat-monoanion 37 mit t-BuLi in Diethylether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durch Metall-Halogen-Austausch das  $\alpha$ -Keto-dianion 38 /34/. Verwendet man THF als Lösungsmittel, so erfolgt als Konkurrenzreaktion Deprotonierung von 37 zu dem Dianion 39, welches unter Eliminierung von Lithiumbromid in das Alkinolat-anion 40 umlagert. Sowohl 38 als auch 40 wurden mit Cyclohexanon abgefangen /34, 35/.



Thiazole 41 lagern sich in Gegenwart zweier Äquivalente n-BuLi in die isomeren Imidazole 45 um. Die Autoren /36/ postulieren ein Dianion 42, welches unter Ringöffnung intermediär die Isomere 43a und 43b liefert. 43b cyclisiert zu 44, das nach Zugabe von Säure zu dem Imidazol 45 weiterreagiert. Die umgekehrte Reaktion  $\text{45} \rightarrow \text{41}$  wird nicht beobachtet.

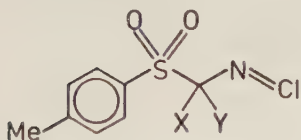


Vertreter der dilithiierten Spezies 47 wurden erstmals von SEEBACH und LEHR erzeugt und untersucht /37, 38/. Das Reagens 47 läßt sich durch rasche Zugabe von zwei Äquivalenten  $n\text{-BuLi}$  zur Lösung der Nitroverbindung 46 in THF/HMPT synthetisieren. Die nichtreversible Addition von Ketonen an 47 liefert die Dilithioverbindungen 48 /39/. Im Gegensatz zur reversiblen Nitroaldolreaktion /37/ verläuft die Protonierung der Dianionen 48 zu den Nitroalkoholen 49 unter hoher Diastereoselektivität /40/.



### 2.2.2. 1,1-Dianionen

Das Dilithio-tosylmethylisocyanid 51 wurde von v. LEUSEN in die Synthese eingeführt /41/.

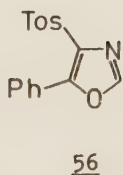
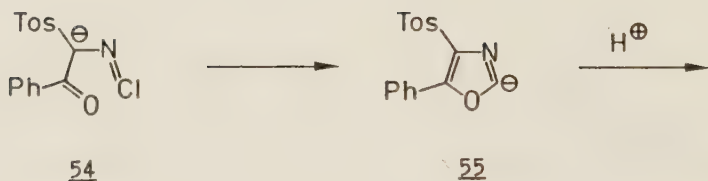
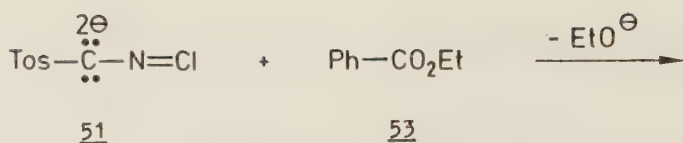


50    X = Y = H (TosMIC)

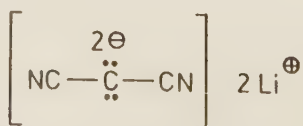
51    X = Y = Li

52    X = Li, Y = H

51 erhält man durch Umsetzung von Tosylmethylisocyanid (TosMIC) 50 mit zwei Äquivalenten n-BuLi in THF bei  $-70^{\circ}\text{C}$ . Die  $\alpha$ -metallierten Isocyanide 51 und 52 sind vielseitige Synthesebausteine /41 - 46/. Ihre synthetische Bedeutung basiert einerseits auf dem metallierten (d.h. anionisierten) Kohlenstoffatom und andererseits auf dem elektrophilen Carbenkohlenstoffatom /47, 48/. TosMIC-monoanion 52 und TosMIC-dianion 51 zeigen unterschiedliches Reaktionsverhalten. So reagiert 51 beispielsweise mit Benzoesäureethylester 53 über die Monoanionen 54 und 55 glatt zu dem Oxazol 56, während 52 nicht mit 53 reagiert.

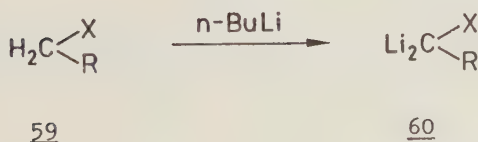


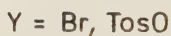
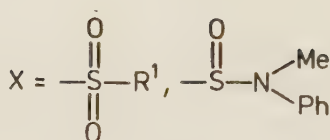
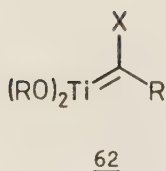
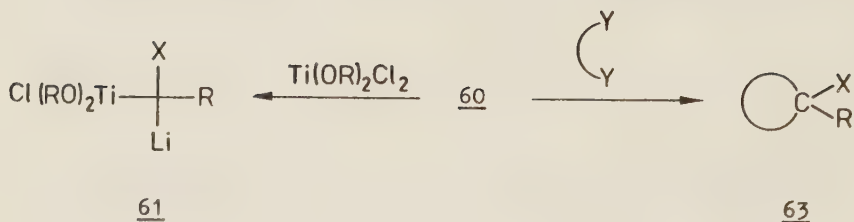
Ein weiteres interessantes 1,1-Dianion ist Dicyanmethandiid 57. GOMPPER und Mitarbeiter konnten 57 bei  $-78^\circ\text{C}$   $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen /49/. Das Malonsäuredinitril-dianion 57 ist isoelektronisch mit Kohlensuboxid 58 /50/. Die chemischen Verschiebungen der Zentral-C-Atomsignale von 57 ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 32.0$  ppm) und 58 ( $\delta = 14.6$  ppm) sind einander recht ähnlich /49/.



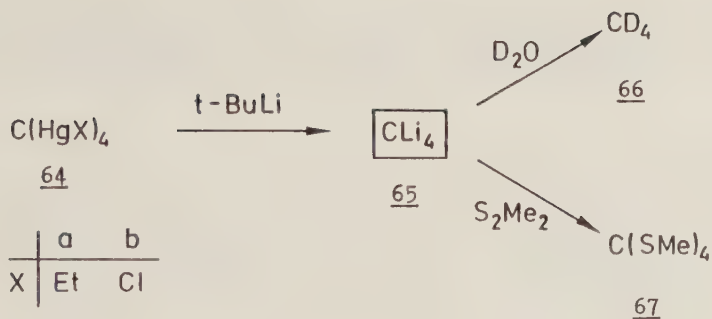


GAIS und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die Synthese von Dilithioalkyl-, Dilithioallyl- und Dilithiopropargylsulfonen sowie Dilithioalkylsulfoximinen 60 durch stufenweise Lithiierung von 59 und deren spektroskopischen und chemischen Nachweis /51/. Die Ummetallierung von 60 mit  $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$  liefert erstmals die Lithium-Titan-Verbindungen 61 bzw. die Titan-Alkyliden-Komplexe 62. Durch geminale Cycloalkylierung von 60 mit geeigneten bifunktionellen Bausteinen werden in hohen Ausbeuten mono- und bicyclische Carbocyclen 63 erhalten, die u.a. interessante Edukte zur Synthese cyclopentanoider Naturstoffe sind.

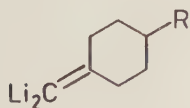




Tetralithiomethan 65 wurde von MAERCKER synthetisiert /52/. Die Ausgangsverbindungen Tetrakis(ethylmercurio)methan 64a bzw. Tetrakis(chloromercurio)methan 64b wurden in Anlehnung an eine von BREITINGER und KRESS entwickelte Vorschrift erhalten /53/. Ummetallierung von 64a oder 64b mit t-BuLi im Überschuß führt zu Tetralithiomethan 65. Der tiefrotbraune, äußerst pyrophore Feststoff 65 läßt sich mit Dimethyldisulfid zu 67 abfangen. Deuteriolyse von 65 ergibt Tetradeuteromethan 66.



Die (Dilithiomethylen)cyclohexane 68 lassen sich ähnlich wie 65 ebenfalls durch Quecksilber-Lithium-Direktaustausch darstellen /54/.



68

|   |   |      |
|---|---|------|
|   | a | b    |
| R | H | t-Bu |

### 2.2.3. Syntheseäquivalente für bisher unzugängliche Dianionen

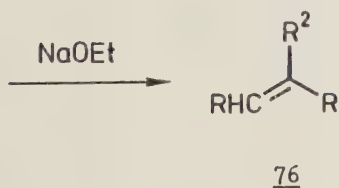
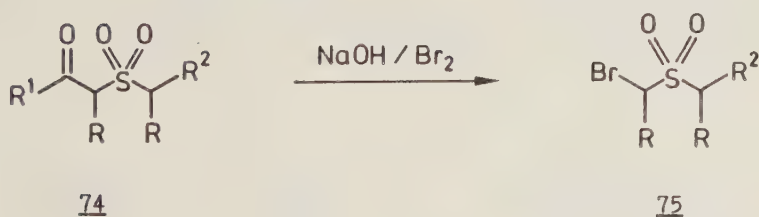
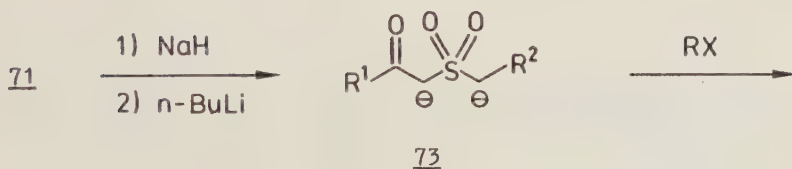
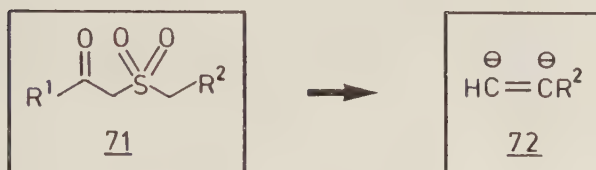
Für die Entwicklung von Syntheseäquivalenten waren die Arbeiten von COREY /55/ und SEEBACH /56/ richtungsweisend. Unter dem Begriff "nukleophile Acylierung" versteht man nach SEEBACH die Einführung einer carbanionischen Acylgruppe an ein elektrophiles Zentrum. Diese Umkehrung der Reaktivität wird auch als Umpolung bezeichnet /56/. Das 1,3-Dithian 69 ist ein Syntheseäquivalent für das Acylanion 70.



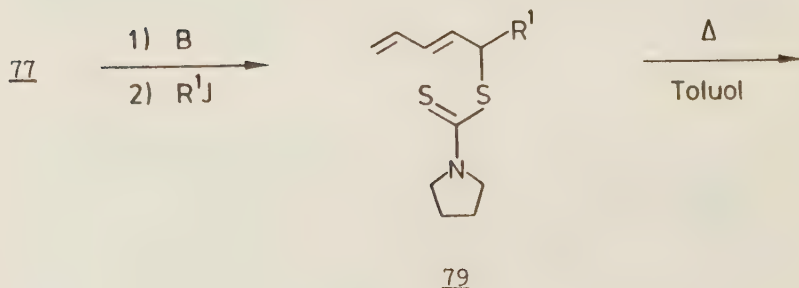
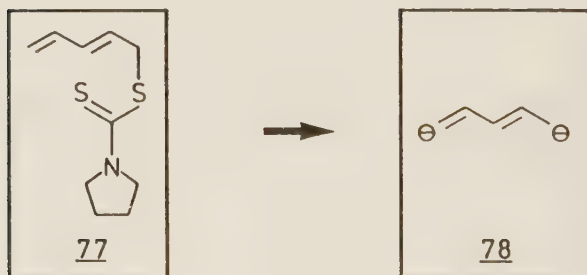
Da "freie" Dianionen oft schwer zugänglich sind, wurden in jüngster Zeit verstärkt Anstrengungen unternommen, Dianion-äquivalente verfügbar zu machen.

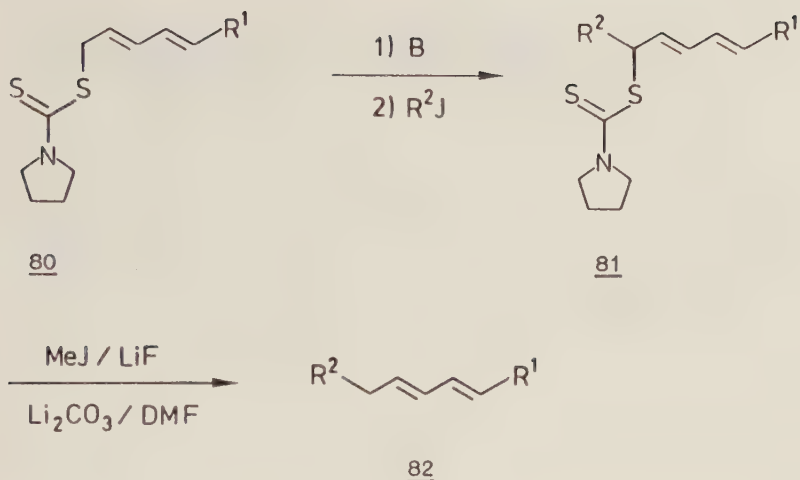
Nach SCHOLZ /57, 58/ können  $\beta$ -Ketosulfone 71 aufgrund ihrer zweifachen Metallierbarkeit als Syntheseäquivalent eines 1,2-Dianions einer C/C-Doppelbindung 72 aufgefaßt werden.  $\beta$ -Ketosulfone 71 können in wasserfreiem THF durch Umsetzung mit Natriumhydrid und n-BuLi analog zu  $\beta$ -Ketosulfoxiden /59 - 61/ und  $\beta$ -Ketophosphonaten /62/ in 1,3-Dianionen 73 übergeführt werden /63/.

Dialkylierung von 73 führt zu 74. Bromierende Spaltung liefert  $\alpha$ -Bromsulfone 75, die schließlich durch RAMBERG-BÄCK-LUND-Umlagerung in die Olefine 76 übergeführt werden.

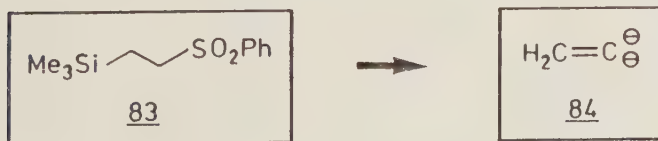


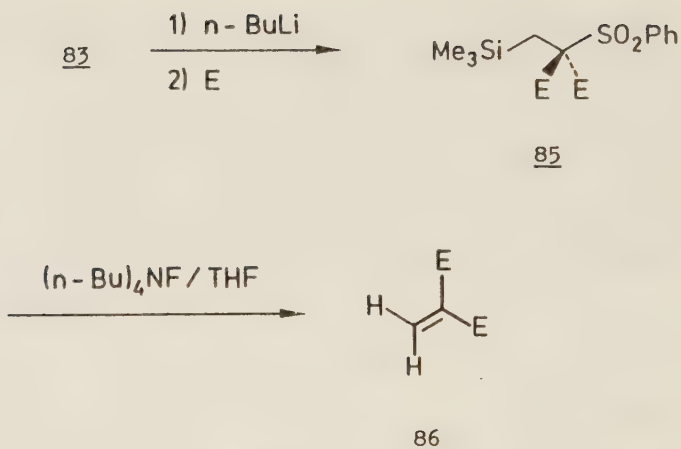
Das Pentadienyl-dithiocarbamat 77 wurde 1983 von HAYASHI und Mitarbeitern /64/ als nützliches 1,5-Dianionäquivalent 78 in die Synthese eingeführt. Nach regioselektiver Alkylierung mit Alkyljodiden in  $\alpha$ -Stellung erhält man 79. Beim Erwärmen in Toluol erfolgt eine zweifache [3,3]-sigmatrope Umlagerung zum trans,trans-Dien 80, das erneut in  $\alpha$ -Stellung alkyliert werden kann. Die Abspaltung der Dithiocarbamatgruppe in 81 mit  $\text{CH}_3\text{J}/\text{LiF}$  bei Raumtemp. liefert das Dialkylierungsprodukt 82.



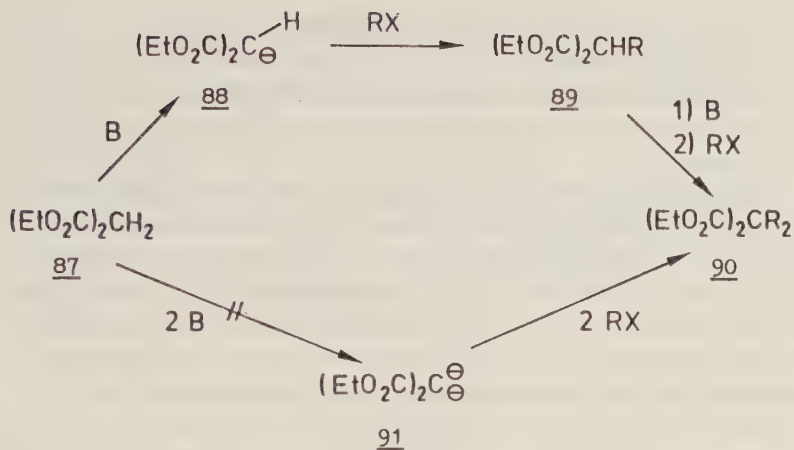


Die Umsetzung von Benzolsulfonyl-2-trimethylsilylethan 83 mit n-BuLi und Elektrophilen E führt zu 1,1-disubstituierten 1-Benzolsulfonyl-2-trimethylsilylethanen 85, welche anschließend mit Tetra-n-butylammoniumfluorid zu den Alkenen 86 desilyliert werden /65 - 67/. 83 kann formal als Synthon des Vinyliden-1,1-dianions 84 betrachtet werden /68, 69/.

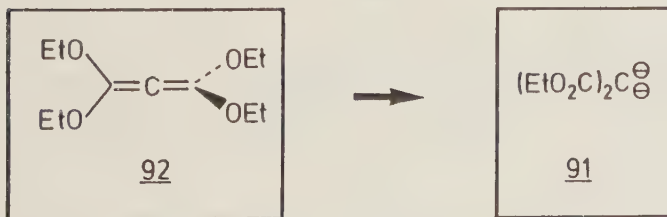




Lange Zeit hielt sich die Vorstellung, die Dialkylierung von Malonsäurediethylester 87 laufe in Gegenwart von zwei Äquivalenten Base über das Malonester-1,1-dianion 91 ab /70/. Molekulargewichtsbestimmungen von VORLÄNDER und v. SCHILLING /71/, spektroskopische Untersuchungen von MACBETH und STEWART /72/ sowie eine 1932 durchgeführte quantitative Studie der Reaktion zwischen metallischem Natrium und Malonester widerlegten jedoch die 1,1-Dianion-Theorie /70/. Die Alkylierung von 87 erfolgt schrittweise über 88 und 89 zu dem Dialkylierungsprodukt 90.



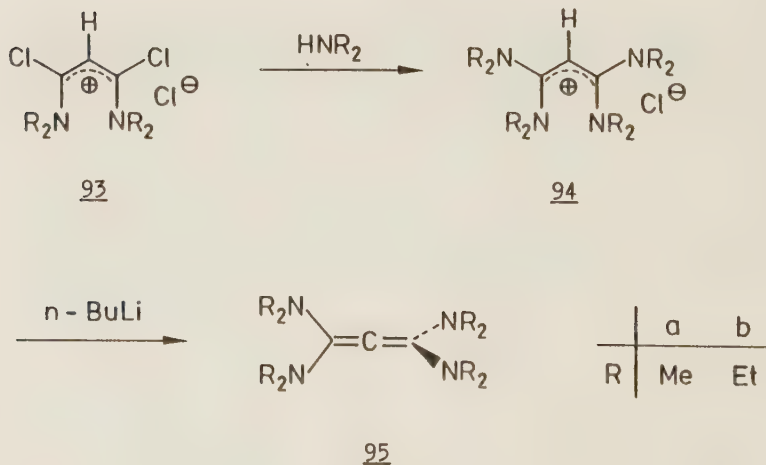
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit Tetraethoxyallen (TEA) 92 als Synthon des Malonester-1,1-dianions 91 aufgefaßt und synthetisch genutzt werden kann.



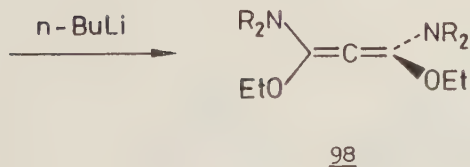
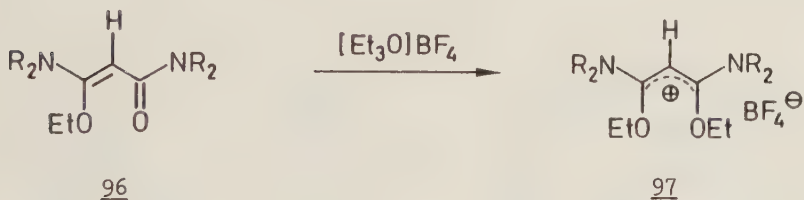
### 3. Spezieller Teil - Eigene Arbeiten

#### 3.1. Synthese Tetradonor-substituierter Allene

Die Synthese von Tetrakis(dialkylamino)allen 95a,b gelang erstmals GOMPPER und LACH zusammen mit VIEHE und JANOUSEK /8/ im Jahre 1973. Mit sekundären Aminen erhielten die Autoren aus 1,3-Diamino-1,3-dichlorallylchlorid 93 das hydrolysebeständige 1,1,3,3-Tetrakis(dialkylamino)allylchlorid 94, das entweder mit n-BuLi oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak zu dem entsprechenden, sehr elektronenreichen, Tetrakis(dialkylamino)allen 95 deprotoniert wurde.

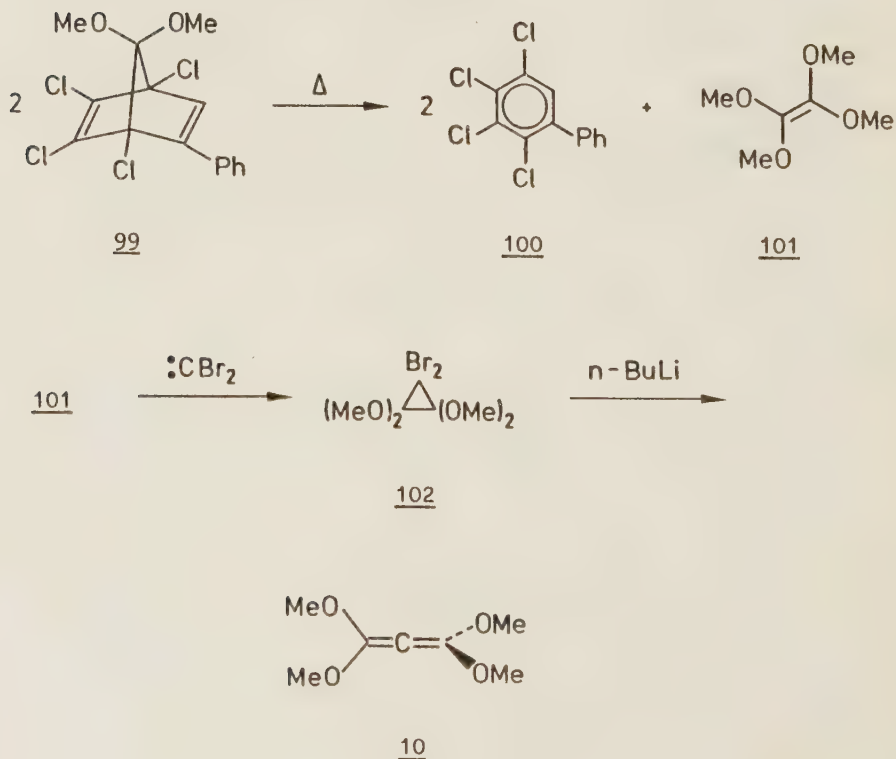


Die Darstellung von 1,3-Diethoxy-1,3-bis(dimethylamino)allen 98a erfolgt ausgehend von dem Keten-O,N-acetal 96a /8/. Alkylierung von 96a mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat liefert das O-Alkylierungsprodukt 97a, das mit n-BuLi in das Allen 98a übergeführt wird. In Anlehnung an dieses Synthesekonzept haben SCHÜTZ und SAALFRANK eine verbesserte Methode zur Darstellung von 1,3-Diethoxy-1,3-bis(dialkylamino)allenen 98 entwickelt /73 - 75/. Weitere Tetrador-substituierte Allene werden in Lit. /76/ beschrieben.



|   | a  | b  | c                 | d  |
|---|----|----|-------------------|----|
| R | Me | Et | CHMe <sub>2</sub> | Ph |

Zur Darstellung des elektronenreichen Tetramethoxyallens 10 beschreibt R.W. HOFFMANN /10, 77/ einen völlig anderen Weg. Beim cheletropen Zerfall von 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien 99 entsteht neben 100 intermediär das nukleophile Dimethoxycarben, das spontan zu Tetramethoxyethylen 101 dimerisiert /78/. Durch Einwirkung von  $\text{HCBBr}_3$ /t-BuOK auf 101 bildet sich 1,1-Dibrom-tetramethoxycyclopropan 102, das mit n-BuLi zu Tetramethoxyallen 10 weiterreagiert (Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung). Diese Reaktionsfolge sollte sich auch zur Synthese von TEA 92 eignen.



Allgemein lässt sich die Carbenselektivität in Cyclopropanierungsreaktionen (z.B. 101 → 102) mit Hilfe der Grenzorbital-Theorie (Frontier Molecular Orbital Theory) erklären und vorhersagen /79 - 81/.

In der FMO-Betrachtungsweise resultiert die Addition eines Singulett-Carbens an ein Alken aus gleichzeitiger Wechselwirkung des unbesetzten p-Orbitals des Carbens (LUMO-Carben) mit dem besetzten  $\pi$ -Orbital des Alkens (HOMO-Alken) (Abb. 4a) und des besetzten  $\sigma$ -Orbitals des Carbens (HOMO-Carben) mit dem unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital des Alkens (LUMO-Alken) (Abb. 4b).



Abb. 4: Grenzorbitalbetrachtung der Addition eines Singulett-Carbens an ein Alken.

Bei der Addition eines elektrophilen Carbens (z.B. Dibrommethylen) an ein Alken dominiert von diesen beiden Möglichkeiten die Wechselwirkung LUMO-Carben/HOMO-Alken (Abb. 5a) und bei der Addition eines nukleophilen Carbens (z.B. Diethoxymethylen) die Wechselwirkung HOMO-Carben/LUMO-Alken (Abb. 5b). Führen beide Orbitalkombinationen zu vergleichbaren Wechselwirkungen, so liegt ein ambiphiles Carben (z.B. Ethoxybrommethylen) vor (Abb. 5c).

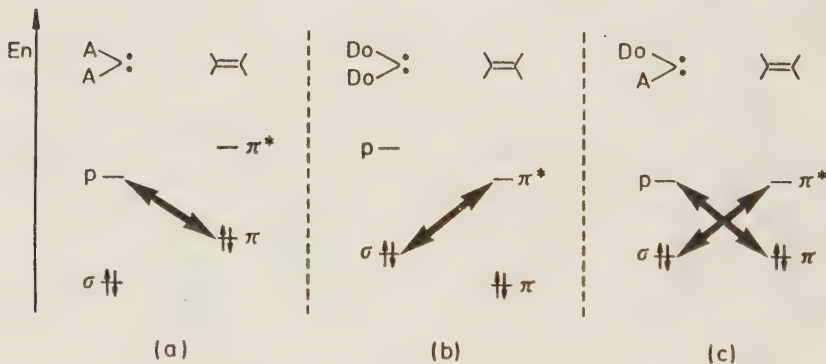


Abb. 5: Orbitalschemata für die Addition von Carbenen an Alkene.

(a) elektrophiles Carben

(b) nukleophiles Carben

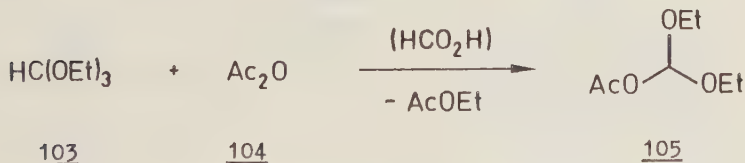
(c) ambiphiles Carben

### 3.2. Tetraethoxyallen (TEA)

#### 3.2.1. Synthese

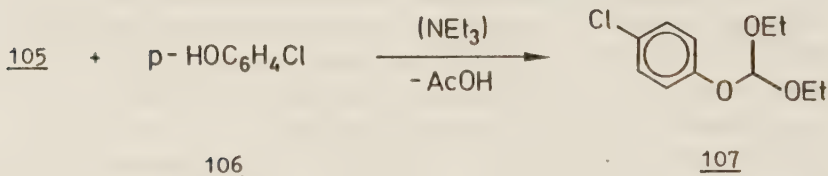
Ausgangspunkt für unser Interesse an Tetradoron-Allenen waren Erfahrungen auf dem Gebiet Donor/Akzeptor-substituierter Allene /2 - 5, 82 - 86/. Entsprechend dem ambiphilen Verhalten des Zentralatoms dieser Allene sollten Tetradoron-Allene dinukleophilen Charakter aufweisen. Ausschlaggebend für den präparativen Einsatz von Tetradoron-Allenen, wie TEA 92 als Äquivalent des Malonester-1,1-dianions, ist der einfache Zugang zu 92. Dieser ist nunmehr gewährleistet. Tetraethoxyethylen 109, die Ausgangsverbindung für TEA 92, ist seit kurzem kommerziell erhältlich (Fluka Nr. 86567, 10 ml, 38.50 DM). Billiger läßt es sich aber im Labor herstellen.

Ausgehend von Orthoameisensäuretriethylester 103 erhält man mit Acetanhydrid 104 unter Zusatz von Ameisensäure Acetyl-orthoameisensäurediethylester 105 /87/.

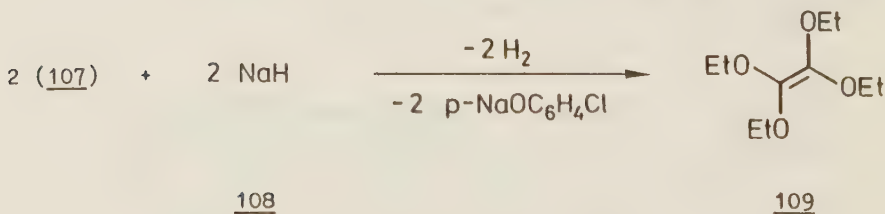


Die nächste Stufe, die Umsetzung von 105 mit 4-Chlorphenol 106 zu 4-Chlorphenyl-orthoameisensäurediethylester 107, bereitete zunächst Schwierigkeiten. Vermutlich reagierte 4-Chlorphenol nicht nur, wie von SCHEEREN und STEVENS /88/ beschrieben, einmal mit 105 unter Substitution von Essigsäure, sondern verdrängte außerdem eine oder beide Ethoxygruppen aus dem Molekül 105.

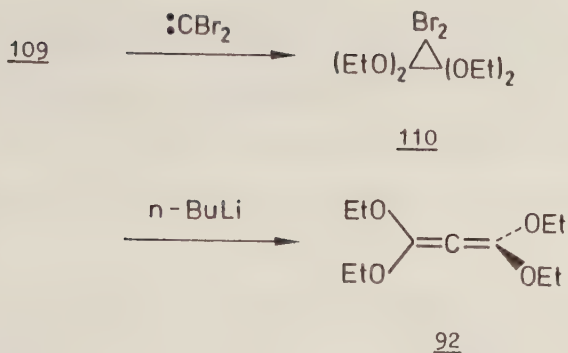
Dies könnte durch vorhandene Essigsäure katalysiert worden sein. Erst durch Abfangen der gebildeten Essigsäure durch Zugabe einer äquimolaren Menge von Triethylamin konnten die Nebenreaktionen unterbunden und 107 in einer Ausbeute von über 70 % isoliert werden.



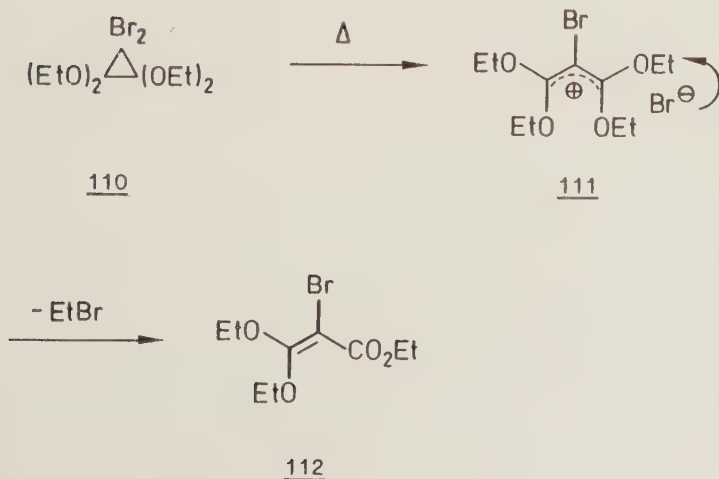
Tropft man 4-Chlorphenyl-orthoameisensäurediethylester 107 in eine unter Rückfluß kochende Suspension von Natriumhydrid 108 in DME, so erhält man Tetraethoxyethylen 109 in 81 % Ausbeute /89, 90/.



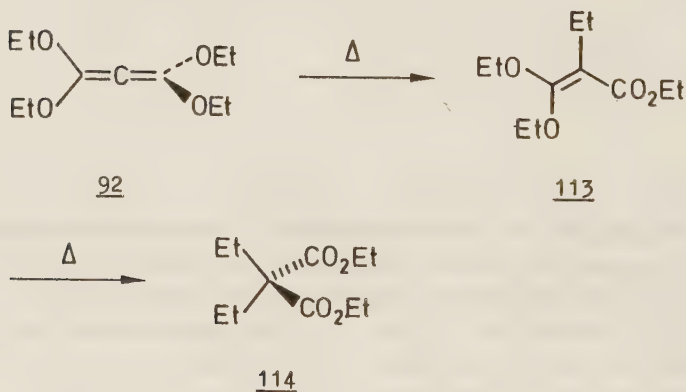
Die Cyclopropanierung von Tetraethoxyethylen 109 mit Dibromcarben führt zu 1,1-Dibrom-tetraethoxycyclopropan 110 (spektr. Daten s. exp. Teil), das mit n-BuLi zu TEA 92 umlagert. Die Reinigung von TEA 92 erfolgt durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum (Sdp. 82°C/0.05 Torr).



Wie mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektroskopie leicht zu verfolgen ist, ist das kristalline 1,1-Dibrom-tetraethoxycyclopropan 110 selbst unter Schutzgas nicht unbegrenzt haltbar. Es empfiehlt sich, 110 so rasch wie möglich weiter zu verarbeiten, da sich diese Substanz analog dem Methoxyderivat 102 thermisch über 111 zum 2-Brom-3,3-diethoxy-acrylsäureethylester 112 zersetzt /91, 92/.



Eine Überhitzung bei der Kugelrohrdestillation von TEA 92 ist zu vermeiden, da sonst analog zur thermischen Zersetzung von Tetramethoxyallen 10 (s. S. 5) die Produkte 113 bzw. 114 gebildet werden. Für diese Umlagerung wird ein Radikalmechanismus angenommen (vgl. dazu Lit. /10/).



### 3.2.2. Spektroskopische Befunde und ihre Interpretation

#### 3.2.2.1. IR- und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Zum Nachweis der Allenstruktur eignen sich in besonderem Maße die IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

Die charakteristische IR-Absorptionsbande von Allenen erscheint in einem Normalbereich von  $1930 - 1980\text{ cm}^{-1}$  und entspricht der asymmetrischen Streckschwingung /93, 94/. Substituenten haben aber einen starken Einfluß auf die Bandenlage (Tab. 1). Elektronenziehende Substituenten (115, 116) bewirken eine Verschiebung zu höheren, elektronendrückende (10, 92, 120, 95a) eine zu niedrigeren Wellenzahlen. Im Mittelfeld befinden sich Allene mit Donor/Akzeptor-Substituenten (117, 119) sowie das unsubstituierte Allen 118. TEA 92 zeigt eine intensive IR-Bande bei  $1905\text{ cm}^{-1}$  und liegt somit im erwarteten Bereich.

| Nr.        | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>   | cm <sup>-1</sup> | Lit.         |
|------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| <u>115</u> | F                | F                | 2052             | 95           |
| <u>116</u> | CF <sub>3</sub>  | CF <sub>3</sub>  | 2020             | 96           |
| <u>117</u> | CF <sub>3</sub>  | OEt              | 1965             | 4            |
| <u>118</u> | H                | H                | 1960             | 95           |
| <u>119</u> | CF <sub>3</sub>  | SEt              | 1950             | 97           |
| <u>10</u>  | OMe              | OMe              | 1920             | 10           |
| <u>92</u>  | OEt              | OEt              | 1905             | diese Arbeit |
| <u>120</u> | SEt              | SEt              | 1900             | 98           |
| <u>95a</u> | NMe <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub> | 1895             | 99           |

Tab. 1: Lage der IR-Absorption ( $\tilde{\nu}_{as}$ ) von Allenen  
 $(R^1)_2C=C=C(R^2)_2$  in Abhängigkeit von der  
 Substitution.

Über den einfachen Nachweis hinaus gewährt die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bei Allenen in ungewöhnlichem Maße Einblick in die elektronischen Verhältnisse am Kohlenstoffgerüst /100/. Die Ladungsverteilung im Allensystem kann man, zumindest qualitativ, an den chemischen Verschiebungen der Allen-C-Atome ablesen /101/. Versuche, einen linearen Zusammenhang zwischen Substituentenkonstanten und <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen in Allenen herzustellen, wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen unternommen /102, 103/.

Einen Überblick über den Einfluß der Substituenten auf die chemischen Verschiebungen vermittelt am besten eine graphische Darstellung, wie sie Tab. 2 zeigt /104/.

Zur Deutung der Substituenteneinflüsse auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen müssen  $\pi$ -Elektronensystem und  $\sigma$ -Elektronensystem getrennt betrachtet werden /105/. Mesomere Substituenteneffekte wirken auf das  $\pi$ -System, während induktive Effekte das  $\sigma$ -System beeinflussen.

Der konjugative Effekt wirkt sich auf die Verschiebung des Zentralatoms  $\text{C}^\beta$  aus.  $\pi$ -Akzeptorsubstituenten (4) entschirmen das Zentralatom und bewirken im Vergleich zum unsubstituierten Allen 118 eine Tieffeldverschiebung an  $\text{C}^\beta$ . Während die chemische Verschiebung von  $\text{C}^\beta$  bei Donor/Akzeptorsubstituierten Allenen (117) noch mit der von 118 vergleichbar ist, führt die Einführung von vier  $\pi$ -Donor-Substituenten (95a, 115, 92) zu einer merkbaren Hochfeldverschiebung von  $\text{C}^\beta$ . Dabei kommt es sogar zu einer Umkehr der bekannten Signalabfolge: das Zentralatom  $\text{C}^\beta$  ist in den  $\pi$ -Tetradonor-Allenen 95a, 115 und 92 stärker abgeschirmt als die beiden terminalen Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\gamma$ .

Die chemische Verschiebung der terminalen C-Atome ( $\text{C}^\alpha$ ,  $\text{C}^\gamma$ ) wird im wesentlichen durch den induktiven Effekt der Substituenten bestimmt. Ein induktiv ziehender Rest ( $\sigma$ -Akzeptor) (4, 117, 95a, 115, 92) führt im Vergleich zu 118 stets zur Entschirmung des terminalen Kohlenstoffs. Bei induktiv drückenden Gruppen ( $\sigma$ -Donator) wird im Vergleich zum Allen selbst (118) allerdings ebenfalls Verschiebung zu etwas tieferem Feld beobachtet /106/.

Mit zunehmender Alkylsubstitution geht auch eine Abschirmung des zentralen C-Atoms einher, dessen experimentell ermittelte chemische Verschiebung eine überzeugende Korrelation mit theoretisch berechneten Elektronendichten ergab /106/.

Die Abschirmung der terminalen Kohlenstoffatome ließ sich nicht ohne weiteres vorherberechnen, da hier neben dem von der Elektronendichte abhängenden paramagnetischen Term auch der diamagnetische Beitrag zur chemischen Verschiebung ins Gewicht fällt.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von TEA 92 zeigen, daß  $\text{C}^\beta$  stark abgeschirmt ist ( $\delta = 115.15$  ppm in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ). Die hohe Elektronendichte an  $\text{C}^\beta$  von TEA 92 sollte dem Zentralatom ein ausgeprägtes nukleophiles Potential verleihen.

Ein Blick auf das Tetra(alkylthio)allen 121 ergibt jedoch, daß es nur näherungsweise möglich ist, aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Allenen die Elektronendichteverteilung und die erwartete Reaktivität abzuleiten. Obwohl 121 eine völlig andere Signalabfolge besitzt als die Allene mit Amino-, Fluor- und Ethoxysubstituenten 95a, 115 und 92 zeigt 121 ebenfalls das für "elektronenreiche" Allene typische Reaktionsverhalten /76b/.

Die chemische Verschiebung von  $\text{C}^\beta$  in 95a und 92 gibt ebenfalls nicht die Ladungsdichte wieder. Aufgrund der konjugativen Effekte der Substituenten ( $+\text{M}$ -Effekt von  $\text{NMe}_2 > +\text{M}$ -Effekt von  $\text{OEt}$ ) sollte  $\text{C}^\beta$  in 92 relativ zu  $\text{C}^\beta$  in 95a zu tieferem Feld verschoben sein. Das Zentralatom  $\text{C}^\beta$  in 92 ( $\delta = 115.15$  ppm) ist jedoch relativ zu dem in 95a ( $\delta = 136.10$  ppm) um 21 ppm nach höherem Feld verschoben. Dies mag damit zusammenhängen, daß die  $\pi$ -Elektronendichte nur einen von mehreren Faktoren darstellt, welche die chemische Verschiebung eines C-Atoms bestimmen /107/.

| Nr.        | R <sup>1</sup>     | R <sup>2</sup>     | δ [ppm] |      |     |      |    |   |              | Lit. |
|------------|--------------------|--------------------|---------|------|-----|------|----|---|--------------|------|
|            |                    |                    | 250     | 200  | 150 | 100  | 50 | 0 |              |      |
| <u>4</u>   | CO <sub>2</sub> Et | CO <sub>2</sub> Et | β       |      |     | α, γ |    |   | 6            |      |
| <u>118</u> | H                  | H                  | β       |      |     | α, γ |    |   | 108          |      |
| <u>117</u> | CF <sub>3</sub>    | OEt                | β       |      | γ   | α    |    |   | 4            |      |
| <u>95a</u> | NMe <sub>2</sub>   | NMe <sub>2</sub>   |         | α, γ | β   |      |    |   | 109          |      |
| <u>115</u> | F                  | F                  |         | α, γ | β   |      |    |   | 76d          |      |
| <u>92</u>  | OEt                | OEt                |         | α, γ | β   |      |    |   | diese Arbeit |      |
| <u>121</u> | St-Bu              | St-Bu              | β       |      |     | α, γ |    |   | 76c          |      |

Tab. 2: Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Signale von Allenen  
 (R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>C<sup>α</sup>=C<sup>β</sup>=C<sup>γ</sup>(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> in Abhängigkeit von den  
 Substituenten.

### 3.2.2.2. PE-Spektren

Auch die Photoelektronenspektroskopie (PES) kann zur Kenntnis der elektronischen Struktur von Allenen beitragen. Die im PE-Spektrum registrierten Ionisationspotentiale erlauben eine eindeutige Aussage über die energetische Abfolge der besetzten Molekülorbitale.

Um die Elektronenstruktur von TEA 92 genauer zu untersuchen, haben wir das He(I)-PE-Spektrum dieser Verbindung mit dem von 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien 117 und Tetrakis(trifluormethyl)allen 116 verglichen.

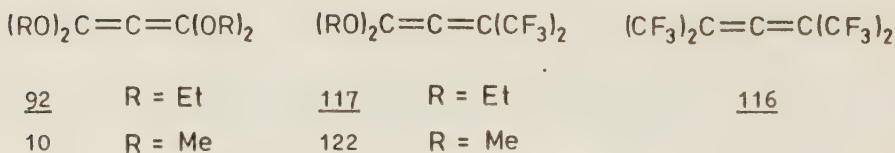
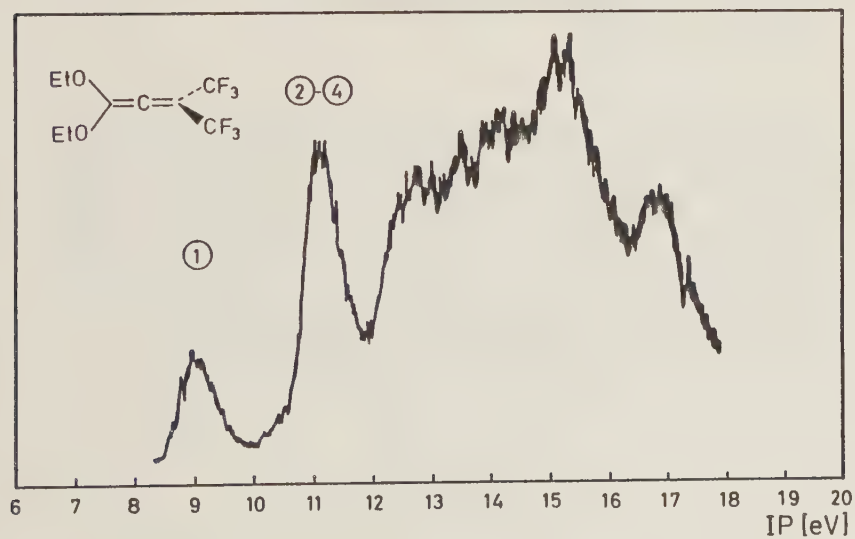
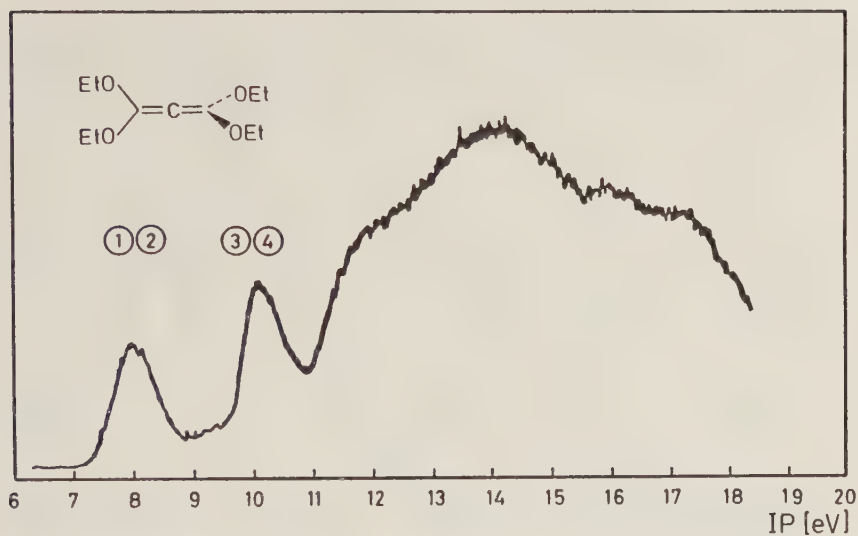


Abb. 6 zeigt die PE-Spektren von 92, 117 und 116 /110/. In allen drei Spektren beobachtet man eine Bande bei niedrigerer Energie, die deutlich von den weiteren Banden abgesetzt ist. Aus Symmetriegründen sollte die erste Bande in 92 und 116 zwei Übergängen entsprechen. Dadurch, daß jede Feinstruktur fehlt, läßt sich die beim 1,2-Propadien 118 und verschiedenen alkylsubstituierten Allenen /105, 112 - 115/ beobachtete JAHN-TELLER-Aufspaltung der ersten Bande nicht finden.



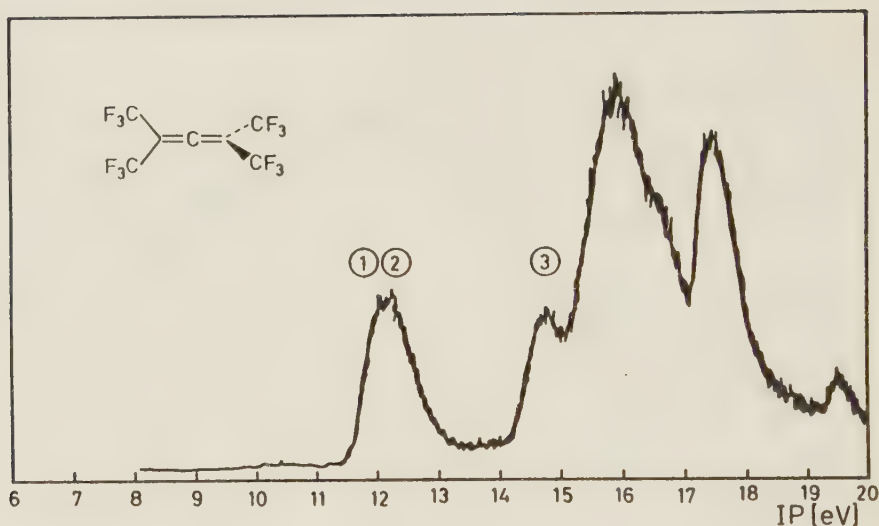


Abb. 6: He(I)-PE-Spektren der Verbindungen 92, 117 und 116.

Zur Interpretation der ersten Banden der PE-Spektren von 92, 117 und 116 nimmt man die Gültigkeit von KOOPMAN's Theorem /112/ an. Dieses besagt, daß die gemessene vertikale Ionisierungsenergie  $I_{V,J}$  gleich dem negativen Wert der berechneten Orbitalenergie  $\epsilon_J$  zu setzen ist. Dabei wird angenommen, daß die für den Grundzustand erhaltenen Wellenfunktionen auch zur Beschreibung der Ionenzustände gültig sind.

$$I_{V,J} = -\epsilon_J$$

In Tab. 3 sind die vertikalen Ionisationspotentiale  $I_{V,J}$  von 92, 117 und 116 angegeben und den berechneten Orbitalenergien  $\epsilon_J$  von 10, 122 und 116 gegenübergestellt.

| Verbindung | Bande | $I_{V,J}$ | Zuordnung        | $-\epsilon_J$ |
|------------|-------|-----------|------------------|---------------|
| <u>92</u>  | 1 ]   | 8.13      | 8b <sub>2</sub>  | 8.00          |
|            | 2 ]   |           | 8b <sub>1</sub>  | 8.37          |
|            | 3 ]   | 10.17     | 12a <sub>1</sub> | 10.47         |
|            | 4 ]   |           | 7b <sub>1</sub>  | 10.69         |
| <u>117</u> | 1     | 8.93      | 11b <sub>1</sub> | 9.39          |
|            | 2 ]   | 11.00     | 11b <sub>2</sub> | 11.16         |
|            | 3 ]   |           | 10b <sub>1</sub> | 11.77         |
|            | 4 ]   |           | 7a <sub>2</sub>  | 11.87         |
| <u>116</u> | 1 ]   | 12.28     | 14e              | 11.78         |
|            | 2 ]   |           |                  |               |
|            | 3     | 14.75     | 5a <sub>2</sub>  | 13.05         |

Tab. 3: Vergleich zwischen den vertikalen Ionisationspotentiale  $I_{V,J}$  von 92, 117 und 116 und den nach MINDO/3 /116, 117/ berechneten Orbitalenergien  $\epsilon_J$  von 10, 122 und 116. Alle Werte in eV.

In Abb. 7 sind die ersten Banden der PE-Spektren von TEA 92, 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien 117 und Tetrakis(trifluormethyl)allen 116 sowie die dazugehörigen höchsten besetzten Molekülorbitale aufgetragen und miteinander korreliert. Die Zuordnung der aus den PE-Spektren ermittelten Ionisationspotentiale stützt sich auf eine durchgeführte MINDO/3 Berechnung der Orbitalenergien /116, 117/. Man sieht, daß die beiden entarteten Niveaus in 92 und 116 durch die Erniedrigung der Symmetrie in 117 aufspalten. Durch die stark unterschiedliche Substitution ist die Aufspaltung entsprechend groß.

Wie erwartet sagt die Rechnung für das HOMO in 117 eine Lokalisation der Elektronendichte an der "Ethoxydoppelbindung" voraus. Die erste Bande im PE-Spektrum von 92 läßt sich den beiden entarteten  $\pi$ -Orbitalen des Allen-Teils zuordnen, die durch konjugative Wechselwirkung mit den beiden 2p-Orbitalen am Sauerstoff destabilisiert sind. Die gemessene Destabilisierung zwischen 1,2-Propadien 118 (10.3 eV) /107/ und 92 (8.1 eV) entspricht ziemlich genau der Energiedifferenz, die man findet, wenn man das erste Ionisationspotential von Ethylen (10.5 eV) /118/ mit dem von 1,1-Diethoxyethylen (8.5 eV) /110/ vergleicht. Dieser Vergleich bestätigt zusätzlich die Zuordnung der ersten Bande im PE-Spektrum von TEA 92.

Das Experiment zeigt weiter, daß das erste Ionisationspotential des elektronenreichen TEA's 92 wie erwartet am niedrigsten (8.13 eV) und das des elektronenarmen Tetrakis(trifluormethyl)allens 116 am höchsten liegt (12.28 eV). Überraschenderweise sind aber auch die zweiten Ionisationspotentiale sowohl vom Tetrador-substituierten Allen 92 (10.17 eV) als auch vom Donor/Akzeptor-substituierten Allen 117 (11.00 eV) niedriger als das erste Ionisationspotential vom Tetraakzeptor-substituierten Allen 116 (12.28 eV). Dies liegt möglicherweise daran, daß aus den  $\pi$ -Orbitalen in 116 sowohl in-

duktiv ( $\text{CF}_3$ : -I-Effekt) als auch durch "negative Hyperkonjugation" ( $\pi^*$ -Orbital von  $\text{CF}_3$ ) Elektronen abgezogen werden.

Die Ergebnisse des PES stehen in vollem Einklang zu den oben erwähnten induktiven und konjugativen Substituenteneffekten (vgl. S. 41). So wirkt z.B. auf die  $\text{C}^\alpha\text{-C}^\beta$   $\pi$ -Bindung des Donor/Akzeptor-Allens 117 der elektronenliefernde  $\pi$ -Effekt der beiden Ethoxysubstituenten. Folglich liegt die erste Bande von 117 (8.93 eV), der wir eine Ionisation aus dem Diethoxyethylen-Fragment zuordnen, relativ nahe bei der ersten Bande von 92 (8.13 eV). Aus der  $\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$   $\pi$ -Bindung von 117 werden induktiv durch die zwei Trifluormethylsubstituenten Elektronen abgezogen. Die zweite Bande von 117 (11.00 eV), der eine Ionisation aus dem Bis(trifluormethyl)ethylen-Fragment entspricht, liegt deshalb relativ dicht bei der ersten Bande von 116 (12.28 eV). Wie dem Korrelationsdiagramm weiter zu entnehmen ist, ist die  $\text{C}^\alpha\text{-C}^\beta$   $\pi$ -Bindung in 117 elektronenärmer als die vergleichbaren  $\pi$ -Bindungen in 92, die  $\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$   $\pi$ -Bindung in 117 jedoch elektronenreicher als die entsprechenden  $\pi$ -Bindungen in 116.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Ersatz einer EtO-Gruppe durch eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe das Ionisationspotential um ca. 1 eV erhöht. Unter der Annahme, daß die zweite Bande in allen drei Spektren mehreren Übergängen entspricht, gehen Rechnung und Experiment parallel.



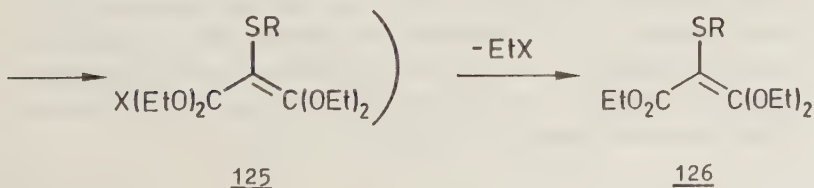
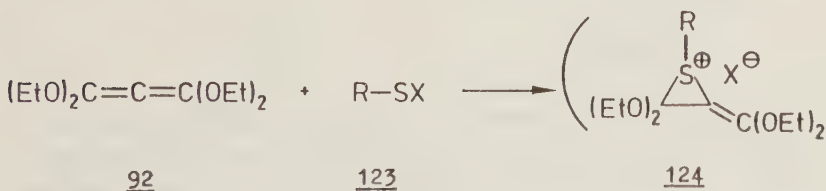
Abb. 7: Vergleich der ersten Ionisationspotentiale von TEA 92, 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien 117 und Tetrakis(trifluormethyl)allen 116.

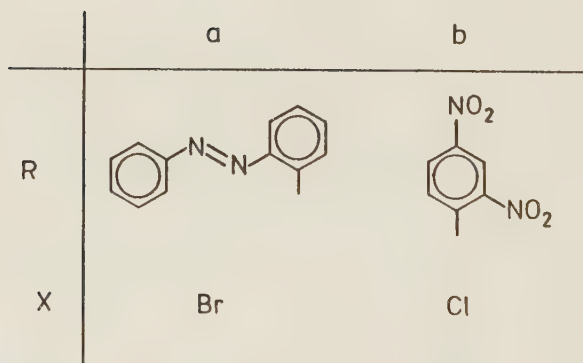
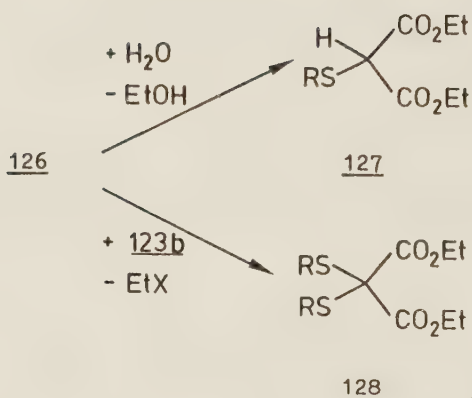
### 3.3. Tetraethoxyallen (TEA): Synthon des Malonester-1,1-dianions

#### 3.3.1. 1. Realisierungsstufe (Monoanion)

##### 3.3.1.1. Umsetzungen von TEA mit Sulfensäurehalogeniden und Carbonsäurederivaten

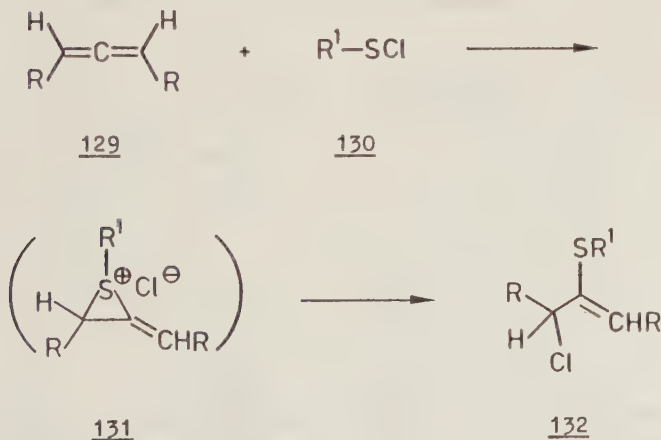
Die Umsetzung von TEA 92 mit Azobenzolsulfensäurebromid 123a (Molverhältnis 1:1) liefert das Ketenacetal 126a, das in Form tiefroter Kristalle ausfällt. Für diese Reaktion wird ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus angenommen, der über die nicht isolierbaren Zwischenstufen 124a und 125a verlaufen sollte. Die Reaktion von TEA 92 mit 123a im Molverhältnis 1:2 ergibt ebenfalls nur das 1:1-Addukt 126a. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von TEA 92 mit 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid 123b (Molverhältnis 1:2) das symmetrische Mercaptol 128b. TEA 92 reagiert hier als Malonester-1,1-dianion. Das Ketenacetal 126b konnte nicht isoliert werden. Beim Versuch, 126b chromatographisch zu reinigen, hydrolysierte es zu 127b.





Die unterschiedliche Reaktivität der Ketenacetale 126a und 126b ist auf elektronische und sterische Faktoren zurückzuführen. Die sterisch anspruchsvolle Azobenzolgruppe schirmt das nukleophile Zentral-C-Atom in 126a vor weiterem Angriff ab. Das im Vergleich zu 123a sterisch weniger anspruchsvolle 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid 123b kann dagegen 126b erneut elektrophil attackieren. Die Ursache für den nukleophilen Zweitangriff von 126b an 123b kann auch in der, verglichen mit 123a, erhöhten Elektrophilie von 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid 123b begründet sein.

Elektrophile Additionen von Sulfensäurechloriden an Allene wurden bereits eingehend studiert /119 - 122/. Kinetische Messungen von GARATT und BEAULIEU /123, 124/ im Jahre 1980 haben gezeigt, daß sie einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgen ( $\text{Ad}_\text{E}2$ -Mechanismus). Der geschwindigkeitsbestimmende erste Schritt ist die Bildung eines Alkylidenthiiranium-Ions 131 durch  $\text{S}_\text{N}2$ -Angriff des Allens 129 am Sulfensäurechlorid 130. In einem schnellen zweiten Schritt erfolgt dann nukleophiler Angriff des Chlorid-Ions unter Bildung von 132. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit obigem Reaktionsmechanismus.



Der 2-(Azobenzol-2-thio)-3,3-diethoxy-acrylsäureethylester 126a wurde spektroskopisch identifiziert (spektr. Daten von 127b und 128b s. exp. Teil). Auffallend im IR-Spektrum sind die tiefen Lagen der Absorptionsbanden sowohl für die  $\text{C}=\text{O}$ - ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch für die  $\text{C}=\text{C}$ - ( $1530 \text{ cm}^{-1}$ ) Valenzschwingung.

Dies unterstreicht den Donorcharakter der Ketendiethylacetalfunktion und die daraus resultierende hohe Polarität der C/C-Doppelbindung. Das Protonenresonanzspektrum weist wie erwartet drei Triplets ( $\delta = 1.14, 1.22$  und  $1.42$ ) und drei Quartetts ( $\delta = 4.15, 4.24$  und  $4.32$ ) auf. Das Multiplett der aromatischen Protonen ( $\delta = 6.97$  bis  $8.20$ ) vervollständigt das Spektrum. Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei  $m/e = 400$ .

Das  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 126a (Abb. 8) zeigt in der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld folgende Signale:  $\delta = 14.01$  ( $\text{CH}_3$ );  $14.77$  (2 zufällig zusammenfallende  $\text{CH}_3$ );  $60.12, 66.71$  und  $68.98$  (3  $\text{OCH}_2$ );  $79.60$  ( $=\text{C}-\text{S}$ );  $117.03, 122.86, 124.13, 124.83, 128.65, 130.74, 141.09, 147.82$  und  $152.28$  (10 Ar.-C, 2 Signale fallen zusammen);  $166.78$  und  $172.06$  ( $=\text{C}-\text{O}$  oder  $\text{C}=\text{O}$ ).

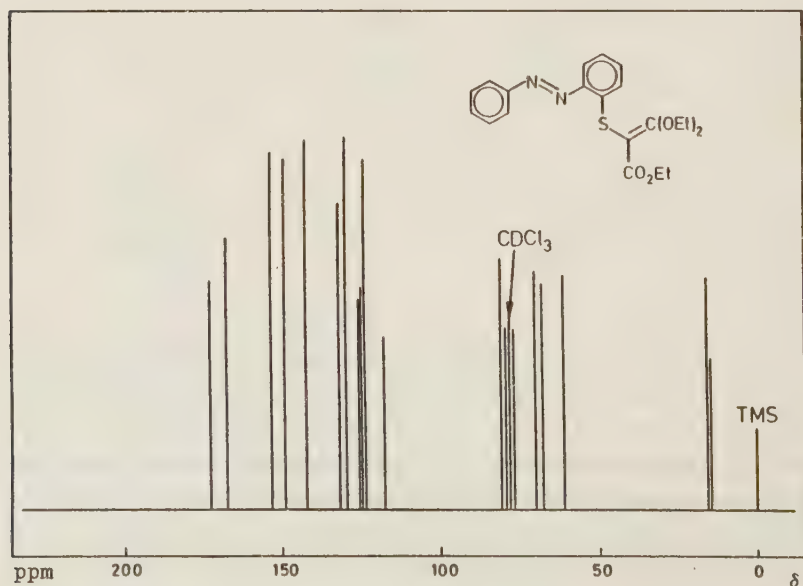
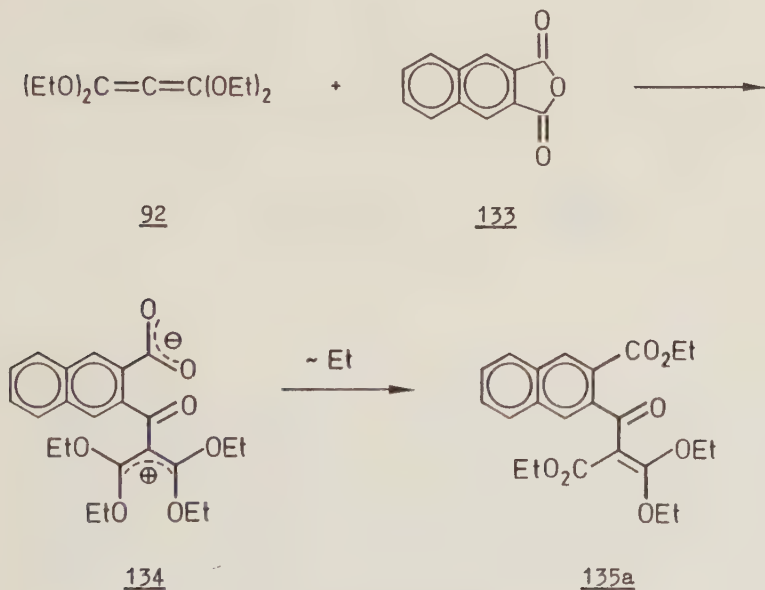
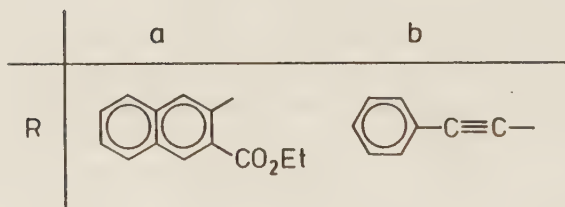
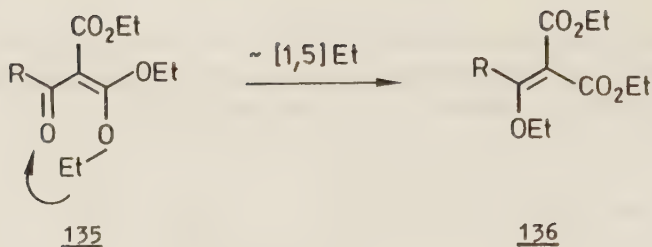


Abb. 8:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 126a.

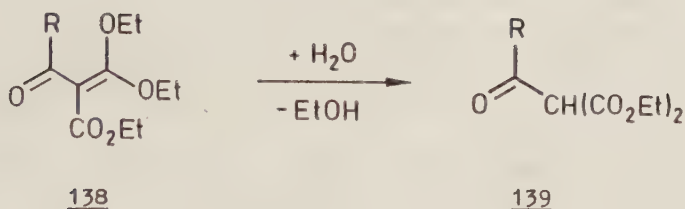
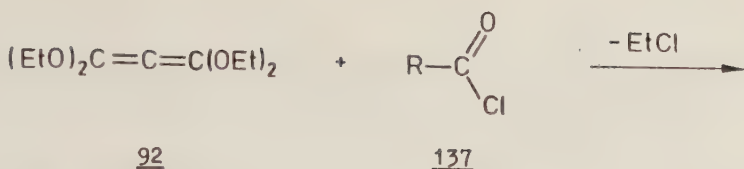
Mit 2,3-Naphthalsäureanhydrid 133 reagiert TEA 92 spontan zu dem Dipol 134. Ethylgruppenwanderung führt zu dem hydrolyseempfindlichen Ketenacetal 135a, welches in Form farbloser Kristalle anfällt (spektr. Daten s. exp. Teil).



Eine denkbare Umlagerung 135a — 136a über einen günstigen sechsgliedrigen Übergangszustand, wie sie für 135b beobachtet wird (vgl. S. 99), findet hier nicht statt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 135a ist bei  $\delta = 191.72$  eindeutig ein ketonisches C-Atom zu erkennen. Die für die [1,5]-Ethylgruppenverschiebung erforderliche planare Konformation ist im Falle 135a nicht zu verwirklichen.



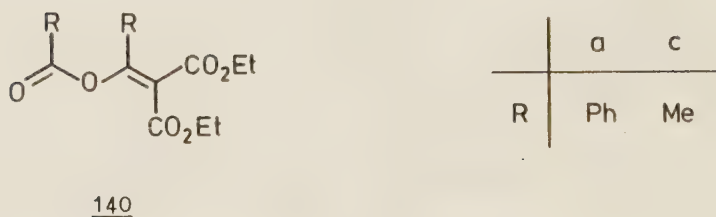
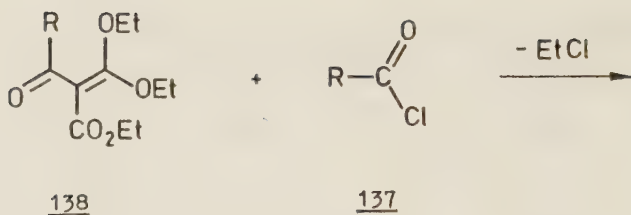
Carbonsäurechloride mit sterisch anspruchsvollen Substituenten sollten sich ebenfalls für die Synthese von Ketenacetalen eignen. Bei der Umsetzung von TEA 92 mit Benzoylchlorid 137a (Raumtemp., Molverhältnis 1:1) entsteht in glatter Reaktion der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester 138a. Die Synthese des entsprechenden Ketenacetals 138b mit 1-Adamantancarbonsäurechlorid 137b bereitete jedoch Schwierigkeiten. 138b ließ sich zwar im Rohprodukt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen, konnte aber trotz mehrfacher Destillation nicht analysenrein erhalten werden. Beim Versuch, die Substanz chromatographisch zu reinigen, hydrolysierte 138b zu dem Acylmalonsäurediethylester 139b. Die Strukturaufklärung der Monoacylierungsprodukte 138a und 139b erfolgte mit spektroskopischen Methoden (s. exp. Teil).



|   |    |    |
|---|----|----|
|   | a  | b  |
| R | Ph | Ad |

Setzt man den 2-Benzoyl-3,3-diethoxyacrylsäureethylester 138a in Toluol bei 80°C mit einem weiteren Äquivalent Benzoylchlorid 137a um, so entsteht unter Abspaltung von Ethylchlorid 3-Benzoyloxy-2-ethoxycarbonyl-zimtsäureethylester 140a. Zu demselben Ergebnis gelangt man auch in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung von TEA 92 mit 137a im Molverhältnis 1:2.

Für R = Me ließ sich trotz intensiver Versuche das Monoacylierungsprodukt 138c nicht fassen. Die Reaktion von TEA 92 mit Acetylchlorid 137c bei Raumtemp. (Molverhältnis 1:1) lieferte sofort das C/O-Diacylierungsprodukt 140c neben unumgesetztem 92. Die Reinigung des 3-Acetoxy-2-ethoxycarbonylcrotonsäureethylesters 140c erfolgte durch Kugelrohrdestillation (Sdp. 72°C/0.1 Torr) und präparativer Schichtchromatographie (Cyclohexan/Diethylether = 1:1).



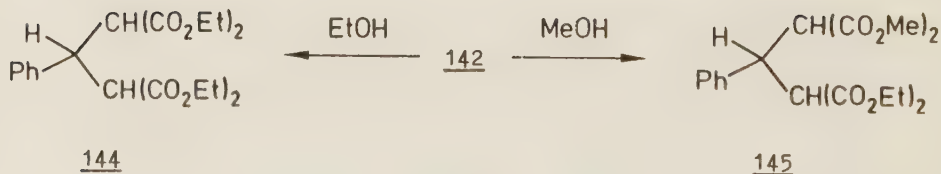
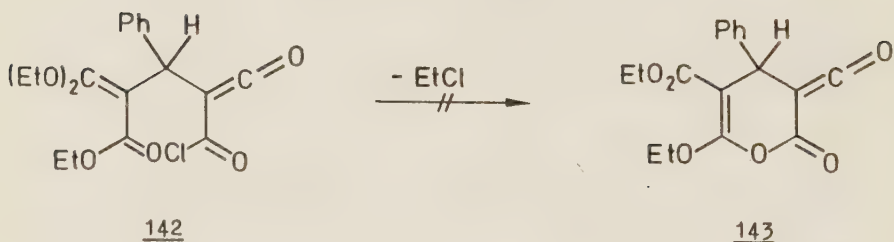
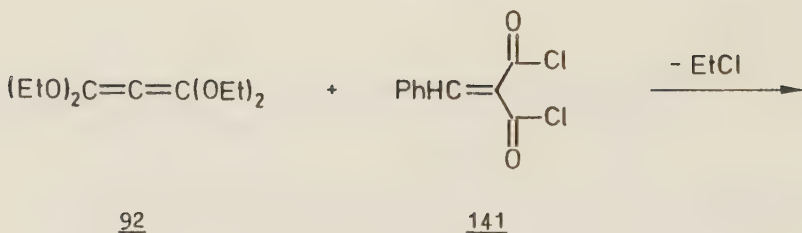
Die spektroskopischen Daten von 140a,c (s. exp. Teil) bestätigen die Strukturvorschläge. Die Enolester 140a,c wurden bereits früher durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Benzoyl- bzw. Acetylchlorid in Gegenwart von Basen erhalten /125, 126/.

### 3.3.1.2. Erzeugung und Abfangreaktionen eines $\alpha$ -Acylketens

Der nukleophile Angriff von TEA 92 an Benzalmalonsäuredichlorid 141 erfolgt nicht wie erwartet an der Säurechloridfunktion (vgl. S. 62), sondern analog einer MICHAEL-Addition am vinylogenen olefinischen Kohlenstoffatom. Unter Abspaltung von Ethylchlorid entsteht primär das äußerst hydrolyseempfindliche  $\alpha$ -Acylketen 142.

142 konnte massenspektroskopisch ( $m/e = 380, M^+$ ) und IR-spektroskopisch ( $\tilde{\nu}_{C=O} = 2140 \text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. exp. Teil) war bereits durch Hydrolyseprodukte verunreinigt.

Die mit Ethanol und Methanol erhaltenen Abfangprodukte 144 und 145 bestätigen das intermediäre Auftreten von 142. Alle drei reaktionsfähigen Zentren im Molekül (Säurechlorid-, Ketten- und Ketenacetalfunktion) werden bei Raumtemp. hydrolysiert. Weitere Abfangreaktionen mit Benzonnitril und Phenylisocyanat zu 1,3-Oxazinen sind bisher mißlungen /127, 128/. Versuche, 142 durch Erhitzen in Toluol in das Lacton 143 überzuführen, schlugen ebenfalls fehl.



Diphenylmethylenmalonsäuredichlorid 146k wird von TEA 92 dagegen am Carbonyl-C-Atom nukleophil attackiert (vgl. S. 77). Offenbar wird die Regioselektivität dieser zwei Reaktionen durch sterische Faktoren bestimmt.

2,4-Bis(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-glutarsäurediethylester 144 enthält zwei diastereotope Estercarbonylfunktionen A und B, die paarweise äquivalent sind. Im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 144 (Abb. 9) treten deshalb je zwei Signale für die  $\text{CH}_3$ -,  $\text{OCH}_2$ - und  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen auf.

Die zu erwartenden zwölf Signale von 144 werden wie folgt zugeordnet (Abb. 9):  $\delta = 13.71$  (2  $\text{CH}_3$ );  $13.89$  (2  $\text{CH}_3$ );  $43.87$  (C-Ph);  $55.27$  (2 C-H);  $61.28$  (2  $\text{OCH}_2$ );  $61.64$  (2  $\text{OCH}_2$ );  $127.53$ ,  $127.95$ ,  $129.47$ ,  $137.30$  (6 Ar.-C);  $167.45$  (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ );  $167.94$  (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ) (weitere spektr. Daten s. exp. Teil).

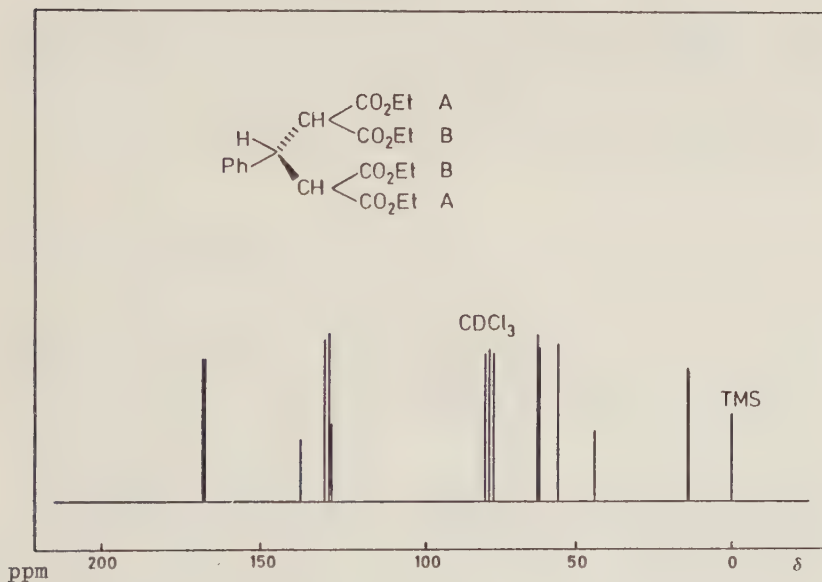


Abb. 9:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 144.

Auch die Struktur von 1-Bis(ethoxycarbonyl)-3-bis(methoxycarbonyl)-2-phenyl-propan 145 folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten (s. exp. Teil).

### 3.3.2. 2. Realisierungsstufe (Dianion)

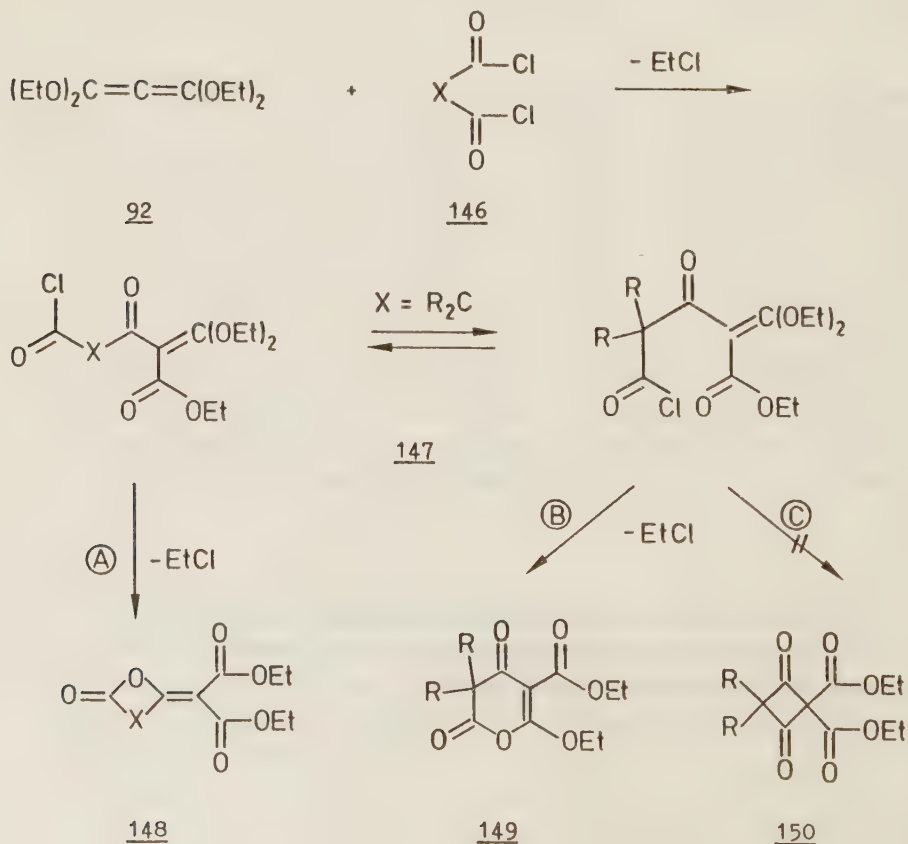
#### 3.3.2.1. Umsetzungen von TEA mit Dicarbonsäuredichloriden

Die bei der Reaktion von TEA 92 mit Dicarbonsäuredichloriden 146 entstehenden Monoacylierungsprodukte, die Ketenacetale 147, sind nicht isolierbar und können grundsätzlich auf drei verschiedenen Wegen weiterreagieren:

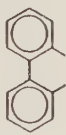
Weg A: über das Ketocarbonyl-O-Atom zu 148;

Weg B: über das Ester-O-Atom zu 149;

Weg C: über das zentrale Allen-C-Atom zu 150.



|   | a | b                 | c                 | d                                                                                 |
|---|---|-------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| X | — | Me <sub>2</sub> C | Et <sub>2</sub> C |  |

|   | e                               | f                                                                                 | g                               | h                                  | i                               | j                                                                                 | k                                                                                 |
|---|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| X | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> C-O-CH <sub>2</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |  |  |

Das niedrigste Homologe der Dicarbonsäuredichloride, Oxalylchlorid 146a, stellt eine Ausnahme dar und reagiert mit TEA 92 nicht über die beschriebenen Wege A, B oder C (vgl. S. 66).

Der Versuch, Malonylchlorid mit TEA 92 umzusetzen, schlug aufgrund der Acidität der Methylenprotonen dieses Dicarbonsäuredichlorids fehl. In diesem Falle wurden nur polymere Produkte isoliert. Dagegen liefern die disubstituierten Malonylchloride 146b-d in glatter Reaktion Dihydropyranone 149b-d (Weg B).

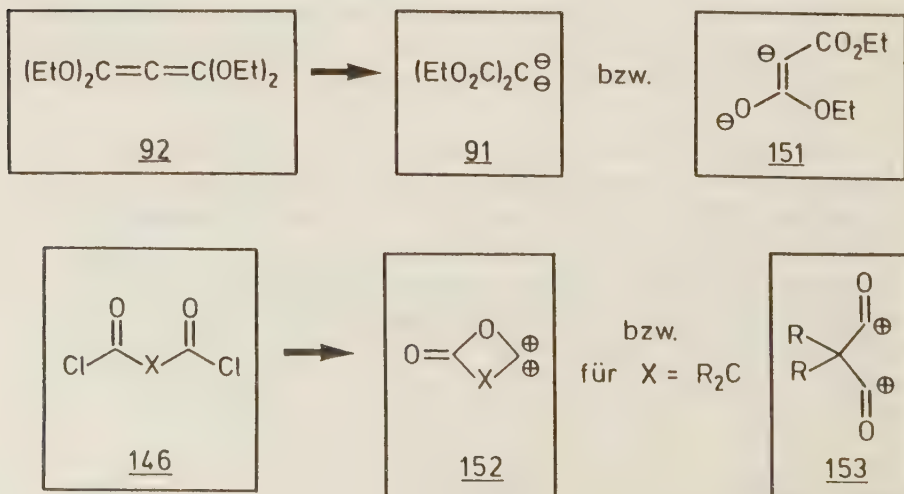
Bernsteinsäuredichlorid 146e und seine höheren Homologen 146g,i sowie die substituierten Dicarbonsäuredichloride 146f,h,j lassen sich mit TEA 92 in einer Eintopfreaktion und in guten Ausbeuten in Lactone variabler Ringgröße überführen (Weg A) /129/. Diphenylmethylenmalonsäuredichlorid 146k reagiert im Gegensatz zu Benzalmalonsäuredichlorid 141 (vgl. S. 59) via B zu 149k.

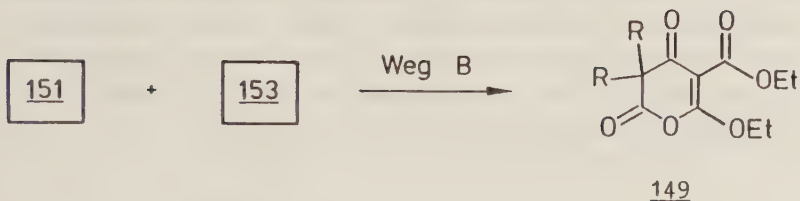
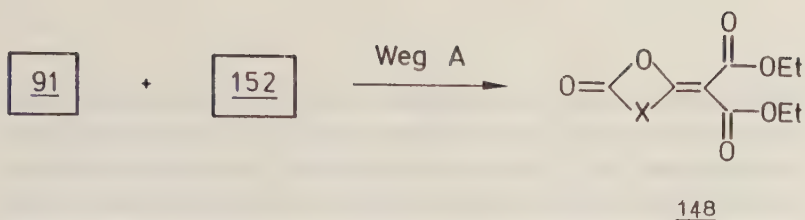
Der Reaktionsweg C (C/C-Diacylierung) wurde bei der Umsetzung von TEA 92 mit Dicarbonsäuredichloriden 146 bisher nicht beobachtet. Jedoch verlaufen Reaktionen von TEA 92 mit Elektrophilen, bei denen sich beide Cl-Atome am gleichen Zentrum befinden (z.B. Phosgen, Thionylchlorid), über Weg C (vgl. S. 78).

In Abhängigkeit der eingesetzten Carbonsäuredichloride reagiert TEA 92 sowohl als Malonester-1,1-dianion 91 (Weg A) als auch als Malonester-1,3-dianion-Äquivalent 151 (Weg B).

Bernsteinsäuredichlorid 146e ( $X = (CH_2)_2$ ) und seine höheren Homologen sind als 1,1-Dikation-Äquivalente 152 aufzufassen und bilden mit 91 fünf- und höhergliedrige Lactone 148 (Weg A).

Die beiden niedrigsten homologen Dicarbonsäuredichloride (Oxalylchlorid, disubstituierte Malonylchloride) würden gemäß Weg A zu gespannten  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Lactonen 148 führen. Aufgrund der Ringspannung dieser Systeme fungiert TEA 92 hier als Malonester-1,3-dianion-Äquivalent 151. Die disubstituierten Malonylchloride 146b-d reagieren hier als 1,3-Dikation-Äquivalente 153 und man erhält so die Pyrone 149 (Weg B).





Das C/O-Acylierungsverhältnis von Enolat-anionen läßt sich qualitativ abschätzen, wenn man davon ausgeht, daß die Reaktion kinetisch kontrolliert ist /88, 130, 131/.

Nach dem für kinetische Phänomene gültigen HSAB-Konzept (hard and soft acids and bases) von PEARSON /132, 133/ sollten Reaktionen zwischen harten Nukleophilen und harten Elektrophilen schnell verlaufen, weil die Coulomb'sche Anziehung groß ist (ladungskontrollierte Reaktionen). Ebenso sollten Reaktionen zwischen weichen Nukleophilen und weichen Elektrophilen schnell verlaufen (orbitalkontrollierte Reaktionen). Da Säurechloride im Vergleich zu Säurebromiden und Säurejodiden harte Elektrophile im Sinne PEARSON's darstellen, sollte die Zweitacylierung der Monoacylierungsprodukte 147 bevorzugt am harten O-Atom (Weg A bzw. Weg B) erfolgen. Dies wird bei der Umsetzung von TEA 92 mit Dicarbonsäuredichloriden 146 auch beobachtet. Hingegen führt die Reaktion von 92 mit dem weichen 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid 123b unter C/C-Diacylierung (Weg C) zu dem symmetrischen Mercaptol 128b (vgl. S. 51).



Die Konstitution des bisher offensichtlich noch unbekannten Maleinsäureanhydrids 157 ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) und wurde zusätzlich durch eine DIELS-ALDER-Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 158, die zu 1-Chlor-2-ethoxycarbonyl-4,5-dimethyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid 159 führt, gesichert.

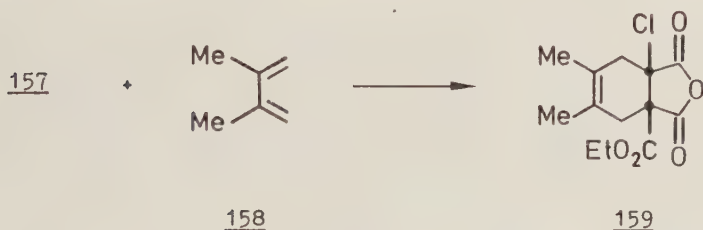


Abb. 10 zeigt das  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 159 (weitere spektr. Daten s. exp. Teil). Die erwarteten dreizehn Signale werden folgendermaßen zugeordnet:  $\delta = 13.86$ ,  $18.57$  und  $18.93$  ( $\text{CH}_3$ );  $34.49$  und  $43.02$  ( $\text{CH}_2$ );  $63.28$ ,  $63.49$  und  $66.25$  ( $\text{OCH}_2$ , C-Cl bzw. quart.-C);  $126.01$  und  $129.07$  ( $=\text{C}$ );  $164.28$ ,  $167.27$  und  $168.84$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

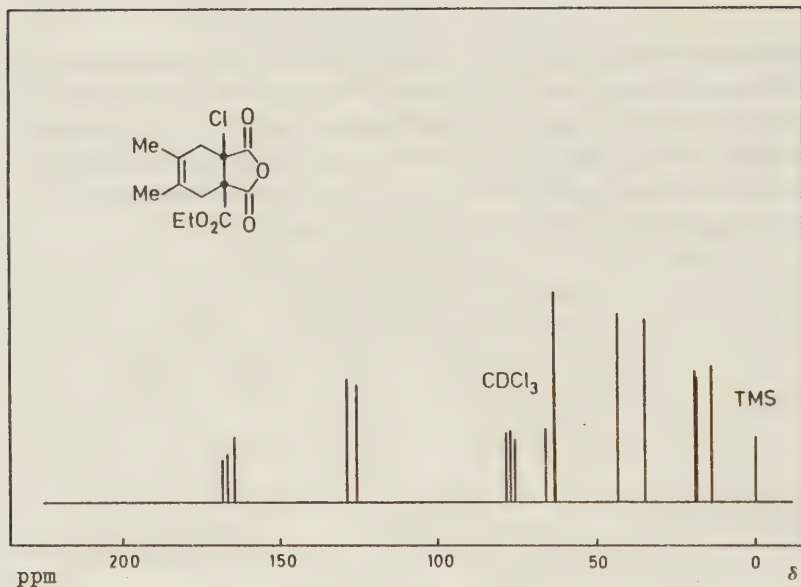
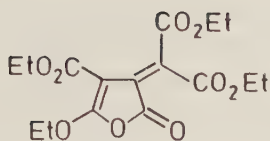


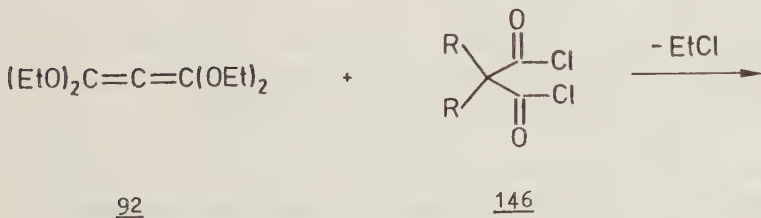
Abb. 10:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von 159.

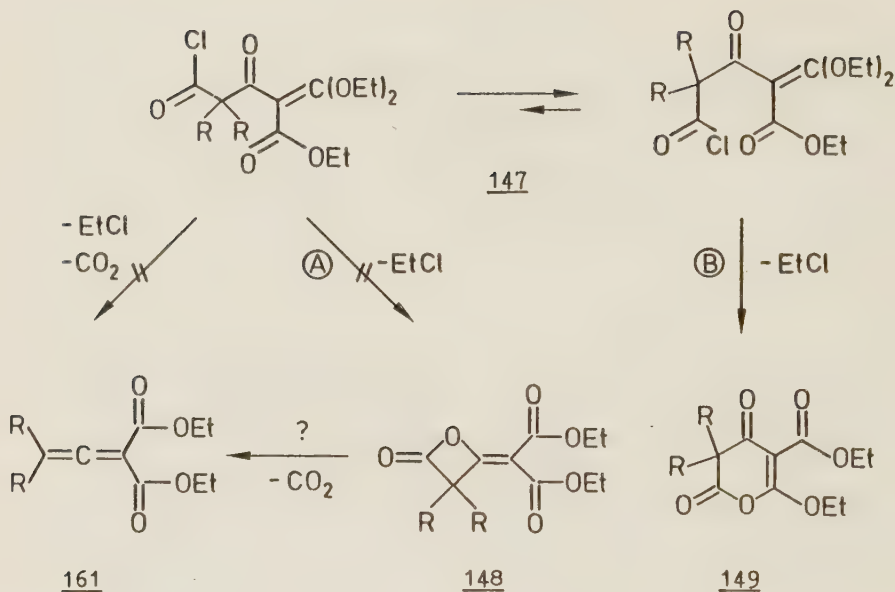
Gibt man TEA 92 und Oxalylchlorid 146a nicht bei  $-78^\circ\text{C}$  (vgl. S. 66) sondern bei Raumtemp. in Toluol zusammen, erhitzt und destilliert anschließend den Rückstand in der Kugelrohrapparatur, dann isoliert man einen weißen Feststoff, dessen Konstitution sich anhand der spektr. Daten (s. exp. Teil) nicht eindeutig bestimmen läßt. Es handelt sich dabei möglicherweise um 160 bzw. um ein Strukturisomer von 160. Diese Reaktion wird zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit eingehend untersucht. 160 entsteht wahrscheinlich über ein Keten. Diese Vermutung liegt nahe, da eine vor der Destillation entnommene Substanzprobe bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  eine intensive Bande aufweist.



160

Die Umsetzung von 1,3-Diethoxy-1,3-bis(dialkylamino)allenen 98 mit disubstituierten Malonylchloriden 146 führt zu Allen-1,1-dicarboxamiden (Umallenierungsmethode, SCHÜTZ, SAALFRANK /75, 134/). Versuche, durch Reaktion von TEA 92 mit den disubstituierten Malonylchloriden 146b-d die entsprechenden 1,1-Diethoxycarbonyl-allene 161 zu synthetisieren, schlugen jedoch fehl. Bisher konnten wir auch keine (3,3-Dialkyl-4-oxo-2-oxetanyliden)malonsäurediethylester 148 (Weg A) isolieren. Bei der Umsetzung von TEA 92 mit den Malonylchloriden 146b-d entstehen ausschließlich die 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-one 149b-d (Weg B). Offensichtlich haben  $R_2N$ - und  $EtO$ -Substituenten einen unterschiedlichen Einfluß auf die Lage des Rotamerengleichgewichts 147.





|   | b  | c  | d                               |
|---|----|----|---------------------------------|
| R | Me | Et |                                 |
| R | Me | Et | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |

Stellvertretend für die Reihe der 6-Ethoxy-3,4-dihydro-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäureethylester 149 sollen die Spektren des Dimethylpyrons 149b diskutiert werden.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak als intensives Signal bei  $m/e = 256$ . Das IR-Spektrum weist charakteristische Banden bei 1810 (C=O, Lacton), 1725, 1670 (C=O) und 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) auf.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 149b zeigt bei  $\delta = 1.32$  und  $1.47$  zwei Triplets und bei  $\delta = 4.28$  und  $4.53$  zwei Quartetts, die den beiden Ethoxygruppen zugeordnet werden. Das Singulett bei  $\delta = 1.55$  wird durch die sechs Protonen der beiden Methylgruppen verursacht.

Im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 149b (Abb. 11) fallen die beiden, unmittelbar am Sechsring sitzenden C-Atome der zwei Methylgruppen bei  $\delta = 23.81$  zusammen. In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind weiter zu beobachten:  $\delta = 14.20$  und  $14.62$  ( $\text{CH}_3$ );  $50.60$  (quart.-C);  $61.06$  und  $67.41$  ( $\text{OCH}_2$ );  $92.49$  ( $=\text{C}$ );  $162.84$ ,  $166.72$  und  $168.45$  ( $=\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{Et}$  oder  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ );  $189.01$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

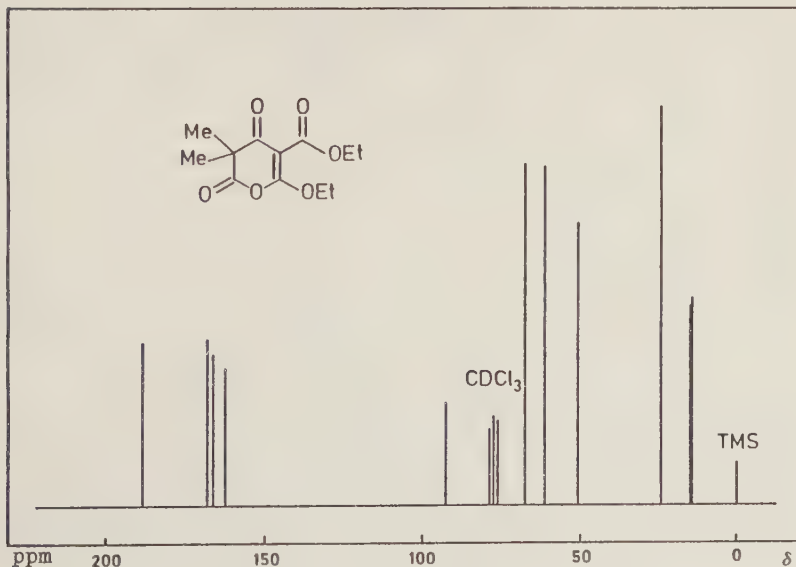
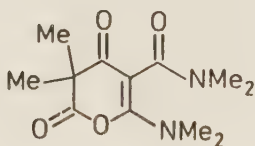


Abb. 11:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von 149b.

Da aufgrund der spektroskopischen Daten eine Entscheidung zwischen den Isomeren 148b und 149b nicht eindeutig möglich war und das von SCHÜTZ /73/ synthetisierte Dihydropyranon 162 im Gegensatz zu 149b im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen zwei Signale aufweist, wurde versucht, die Struktur des entstandenen Produktes auf chemischem Wege aufzuklären. Bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methanol isoliert man den Triester 163 (spektr. Daten s. exp. Teil), der aber sowohl aus 149b als auch aus 148b unter Ringöffnung entstanden sein kann.

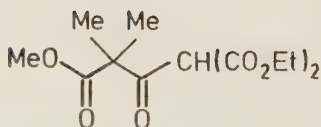


162

148b

+ MeOH

149b



163

Eine Röntgenstrukturanalyse brachte endgültig Klarheit.  
Abb. 12 zeigt die Atomanordnungen im Molekül 149b.

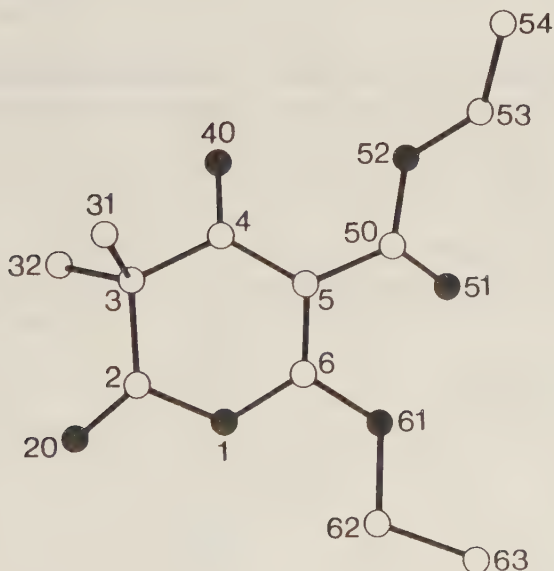
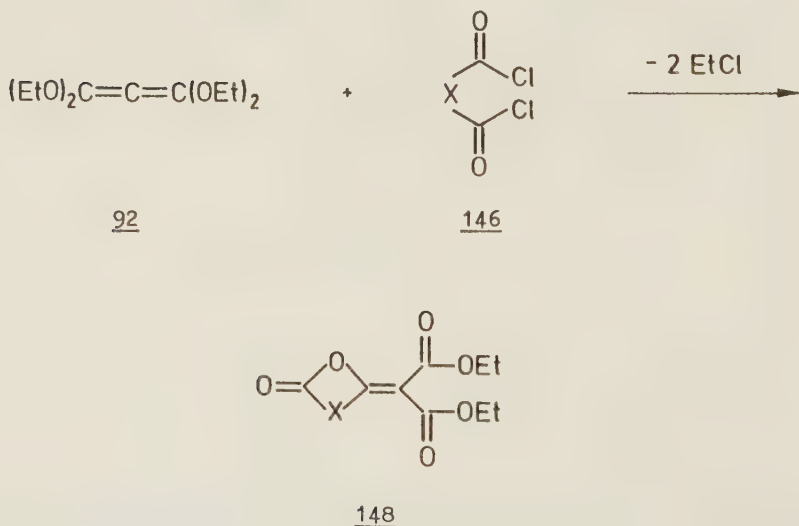


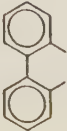
Abb. 12: Molekülstruktur von 149b.

Zahlreiche Naturstoffe enthalten als charakteristisches Strukturelement ungesättigte Sechsringlactone, welche oft für deren biologische Aktivität verantwortlich sind /135 - 137/.  
Allgemeine Methoden zur Darstellung von 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-onen sind intramolekulare Cyclisierungen von enolisierbaren 5-Oxocarbonsäuren, Ringschlüsse von 5-Alkincarbonsäuren mit Zinkcarbonat sowie Kondensationsreaktionen von Derivaten der Malon-, Acetessig- und Cyanessigsäureester /138 - 141/.

Die hier vorgestellte, neue Methode zur Synthese von 2,4-Di-oxo-2H-pyranen 149 stellt eine wertvolle Erweiterung der Synthesemöglichkeiten für diese Substanzklasse dar.

Bei der Umsetzung von TEA 92 mit den disubstituierten Dicarbonsäuredichloriden 146 entstehen in siedendem Toluol unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Ethylchlorid die funktionalisierten Lactone 148 (vgl. S. 62).



|   | e                               | f                                                                                   | g                               | h                                  | i                               | j                                                                                   |
|---|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| X | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> C-O-CH <sub>2</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |  |

Die Identifizierung der Lactone 148 erfolgte auf spektroskopischem Wege (s. exp. Teil). Im folgenden sollen die spektroskopischen Daten des 5-Bis(ethoxycarbonylmethylen)-tetrahydrofuran-2-ons 148e stellvertretend für die Lactone 148f-j diskutiert werden.

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1820 (C=O, Lacton), 1720, 1690 (C=O, Ester) und  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 13) erkennt man zwei Tripletts ( $\delta = 1.30$  und  $1.33$ ) und zwei Quartetts ( $\delta = 4.27$  und  $4.32$ ), die den beiden Ethoxycarbonylgruppen zuzuordnen sind. Die vier Protonen der beiden Ring-Methylengruppen erscheinen zwischen  $\delta = 2.58$  und  $3.63$  als ein AA'BB'-System.

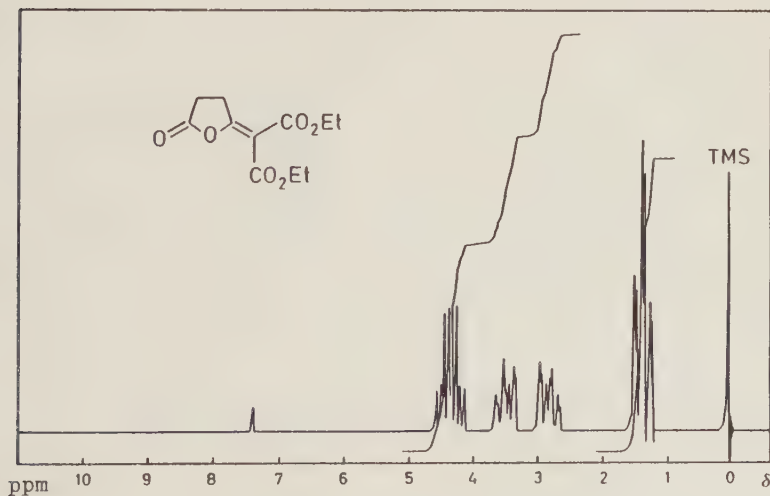


Abb. 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 148e.

Das  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 148e (Abb. 14) zeigt zehn von elf zu erwartenden Signalen. Die zwei C-Signale der beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen fallen bei  $\delta = 14.07$  zusammen. In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind weiter zu beobachten:  $\delta = 25.45$  und  $26.69$  (2  $\text{CH}_2$ );  $61.12$  und  $61.70$  (2  $\text{OCH}_2$ );  $106.54$  ( $=\text{C}$ );  $163.41$ ,  $163.63$ ,  $166.08$  und  $172.42$  (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $=\text{C}-\text{O}$  oder  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ).

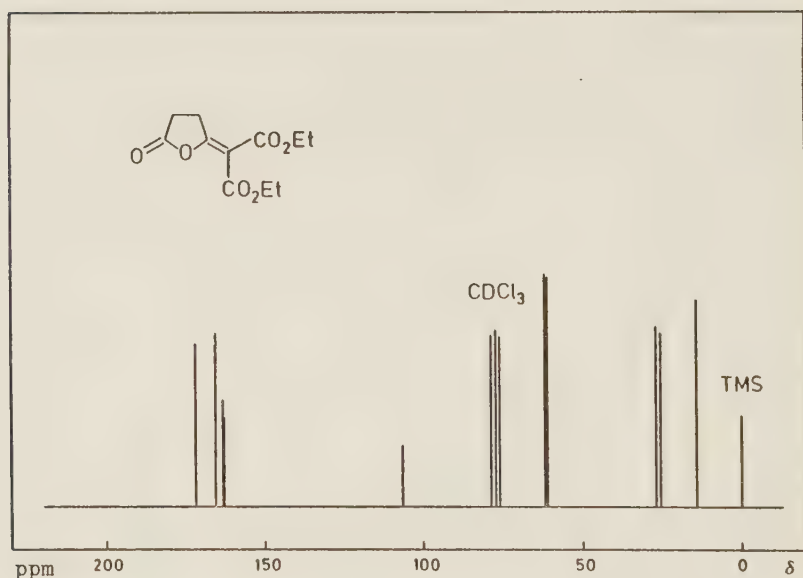
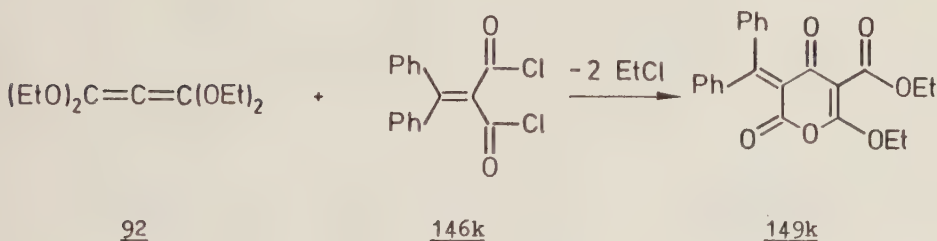


Abb. 14:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 148e.

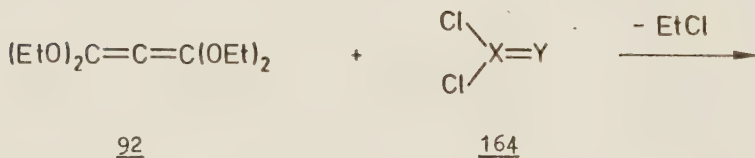
Die Konstitution des "Phthaloylmalonesters" 148f war früher umstritten /142 - 144/ und wurde erst im Jahre 1966 endgültig aufgeklärt /145/.

Benzalmalonsäuredichlorid 141 wird von TEA 92 analog einer MICHAEL-Addition an der konjugierten C/C-Doppelbindung unter Bildung des  $\alpha$ -Acylketens 142 nukleophil angegriffen (vgl. S. 59). Im Gegensatz dazu wird Diphenylmethylenmalonsäuredichlorid 146k von TEA 92 an der Carbonylfunktion nukleophil attackiert. Unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Ethylchlorid entsteht der 3,4-Dihydro-3-diphenylmethylen-2H-pyran-5-carbonsäureethylester 149k (spektr. Daten s. exp. Teil).



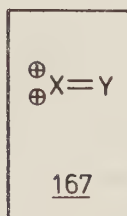
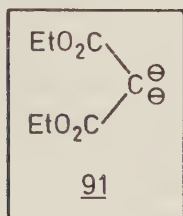
### 3.3.2.2. Umsetzungen von TEA mit 1,1-Dichlorverbindungen

Die Umsetzung von TEA 92 mit den 1,1-Dichloriden 164 führt unter Eliminierung von Ethylchlorid zu den Ketenacetalen 165, welche unter erneuter Abspaltung von Ethylchlorid spontan in die Heterocumulene 166a-d bzw. in das Thioketon 166e übergehen.



|   | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| X | C | C | S | S | S |
| Y | O | S | O | S | — |

Bei dieser Reaktion fungiert TEA 92 als Äquivalent des 1,1-Dianions von Malonester 91 und die geminalen Dichlorverbindungen 164 sind als Äquivalente der 1,1-Dikationen 167 zu betrachten.



Der Strukturbeweis von Bis(ethoxycarbonyl)keten 166a erfolgte sowohl auf spektroskopischem als auch auf chemischem Wege.

Das IR-Spektrum (Abb. 15, 100 %) von 166a zeigt charakteristische Banden bei 2330 ( $\text{CO}_2$ , diese Bande ist auf die enorme Hydrolyseempfindlichkeit von 166a zurückzuführen), 2142 ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ), 1760 und  $1730\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , breit). Die  $\text{CO}_2$ -Absorptionsbande tritt nicht auf, wenn man von 166a ein Kompensations-IR-Spektrum in wasserfreiem n-Hexan anfertigt.

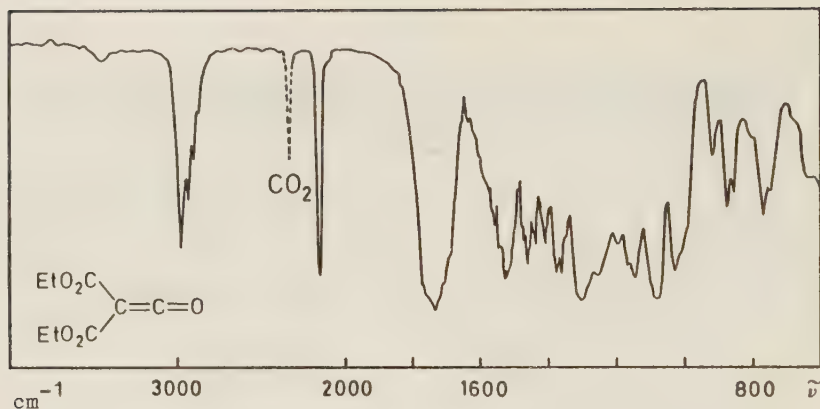
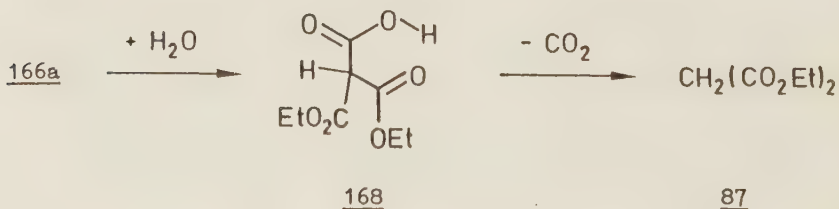


Abb. 15: IR-Spektrum (100 %) von 166a.

Bis(ethoxycarbonyl)keten 166a hydrolysiert in Gegenwart von Feuchtigkeit äußerst rasch zur "Ketocarbonsäure" 168, welche unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung spontan in den Malonsäurediethylester 87 übergeht.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. exp. Teil) von 166a ist die Äquivalenz der beiden Ethoxycarbonylgruppen zu erkennen (Punktgruppe:  $\text{C}_{2v}$ ).

Das  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 166a (Abb. 16) zeigt fünf Signale:  $\delta = 14.35$  ( $\text{CH}_3$ );  $48.26$  ( $=\text{C}$ );  $61.34$  ( $\text{OCH}_2$ );  $161.05$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) und  $184.59$  ( $=\text{C}=\text{O}$ ).

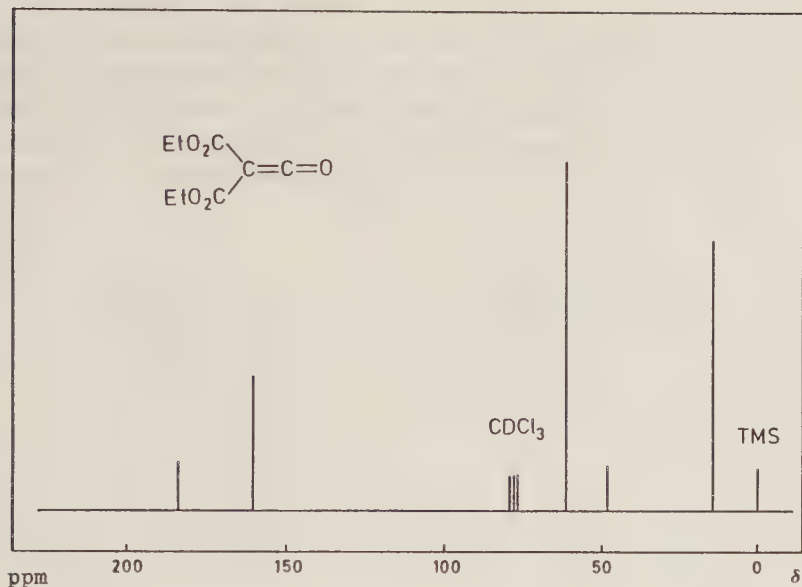
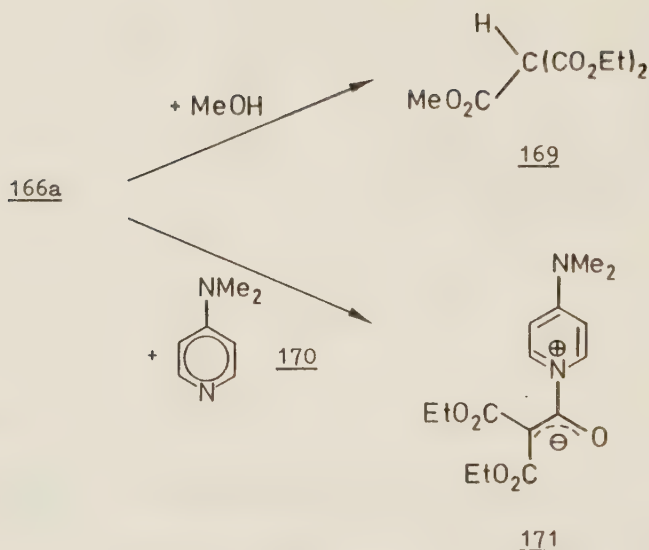
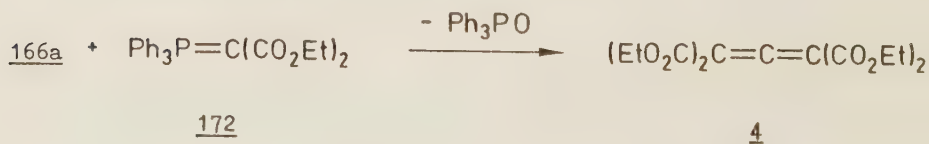


Abb. 16:  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von 166a.

Wasserfreies Methanol addiert sich an das Keten 166a unter Bildung des Methantricarbonsäureesters 169 (spektr. Daten s. exp. Teil). Beim Zusammengeben von 4-Dimethylaminopyridin 170 und 166a in Ether fällt der Dipol 171 aus /6/ (spektr. Daten s. exp. Teil).

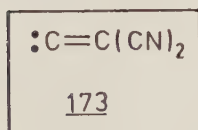


Durch längeres Kochen von 166a und Bis(ethoxycarbonyl)methylentriphenylphosphoran 172 in Toluol wurde über eine WITTIG-Reaktion der Allentetracarbonsäure-tetraethylester 4 erhalten /146/ (spektr. Daten s. exp. Teil).

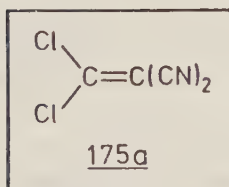
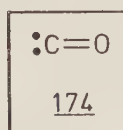


Bis(ethoxycarbonyl)keten 166a wurde erstmals von STAUDINGER /147/ durch Thermolyse von Diazo-ketobernsteinsäurediethylester synthetisiert.

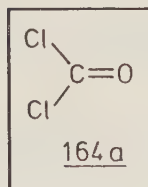
Seit langem ist das Prinzip der Analogie der Strukturelemente  $O/C(CN)_2$  bekannt /148, 149/. So betrachtet ist Dicyanvinyliden 173 ein reaktives Synthon von Kohlenmonoxid 174. 1,1-Dichlor-2,2-dicyanethylen 175a sollte daher ein ähnliches Reaktionsverhalten wie Phosgen 164a zeigen.



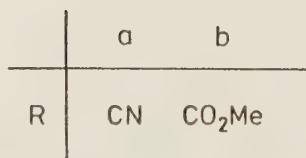
$\cong$



$\cong$

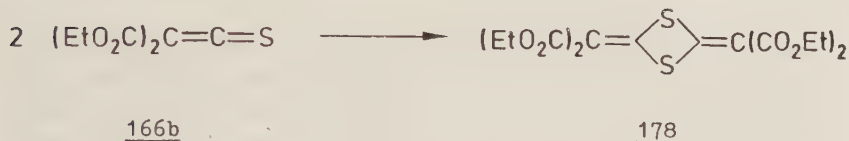


Die Umsetzung von TEA 92 mit 175a sollte über eine "doppelte Acylierung" zu dem Tetraakzeptor-substituierten Allen 177a führen. Es wurde bisher jedoch nur das äußerst stabile "Mono-acylierungsprodukt" 176a erhalten, das selbst durch mehrstündiges Kochen in Toluol nicht zu 177a weiterreagierte. Versuche, das zweite Molekül Ethylchlorid katalytisch ( $ZnCl_2$ /1,2-Dichlorethan,  $AcOAg$ /Acetonitril) abzuspalten, schlugen bisher ebenso fehl, wie die Thermolyse (Ketenlampe, Hochvakuum) von 176a. Mit Silberacetat bildet 176a zwar einen  $AgCl$ -Niederschlag, daneben erhält man aber nur polymere Produkte. Die Reaktion von TEA 92 mit 175b ergibt in analoger Weise das Donor/Akzeptor-substituierte 1,3-Butadien 176b.



Die 1,3-Butadiene 176a,b wurden spektroskopisch identifiziert (s. exp. Teil). Im Protonenresonanzspektrum von 176b erkennt man zwei Singulets unterschiedlicher Intensität bei  $\delta = 3.82$  und  $3.90$  ppm, die der Methoxycarbonylgruppe zugeordnet werden. Dieser Befund deutet auf die Bildung eines Gemisches der Z/E-Isomere 176b hin. Auf eine Trennung wurde verzichtet, da das Zielmolekül 177b aus beiden Diastereomeren hätte entstehen können.

Das aus TEA 92 und Thiophosgen 164b entstehende Bis(ethoxycarbonyl)thioketen 166b läßt sich nicht isolieren, sondern dimerisiert spontan zu 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(malonsäurediethylester) 178.



Thioketene sind wesentlich reaktiver als die entsprechenden Ketene /150 - 153/ und standen in den letzten beiden Jahrzehnten verstärkt im Mittelpunkt des Interesses /154 - 160/. Bis(methylen)-1,3-dithietane ("Desaurine") vom Typ 178 sind ebenfalls in der Literatur beschrieben /161 - 165/.

Das  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 178 (Abb. 17) bestätigt dessen hochsymmetrische Molekülstruktur (Punktgruppe:  $\text{D}_{2h}$ ). Von hohem nach tiefem Feld sind folgende fünf Signale zu beobachten:  $\delta = 14.23$  (4  $\text{CH}_3$ ); 61.82 (4  $\text{OCH}_2$ ); 112.10 ( $2=\text{C}$ ); 163.11 (4  $\text{C}=\text{O}$ ) und 168.60 (2  $=\text{C}-\text{S}$ ). Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Signalintensitäten (weitere spektr. Daten s. exp. Teil).

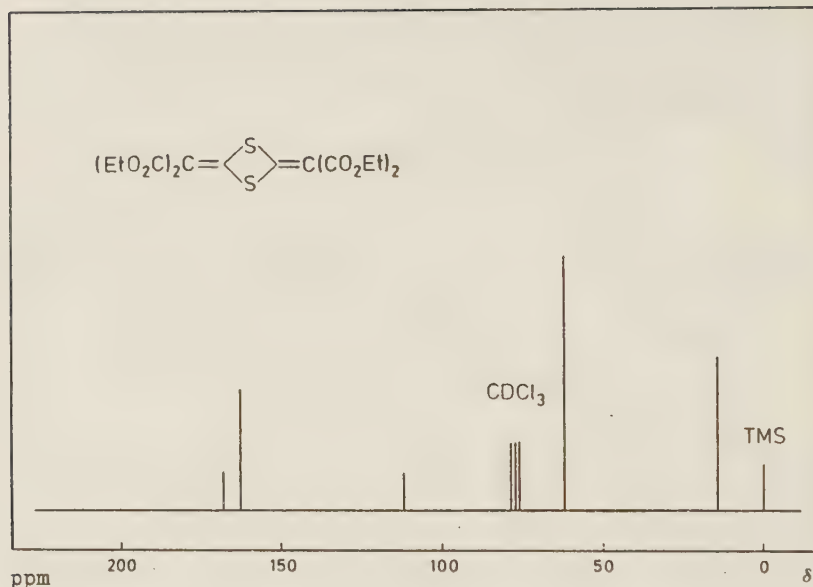
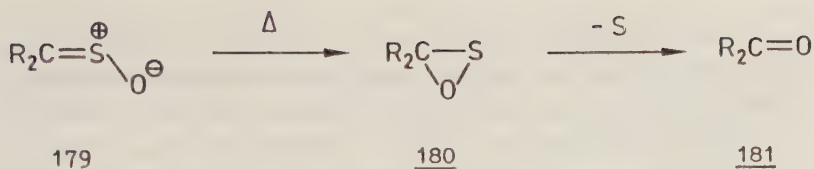
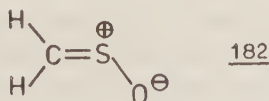


Abb. 17:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 178.

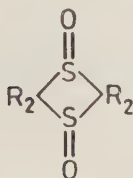
Unter den erst im letzten Jahrzehnt verstärkt bearbeiteten Sulfinen 179 zeigten sich vor allem jene als hinreichend stabil, deren Substituenten sterisch anspruchsvoll oder aromatische Systeme sind /166 - 168/. Ein charakteristisches Merkmal zahlreicher Sulfine 179 ist ihr thermischer /169, 170/ oder photochemischer /171 - 173/ Zerfall in Ketone 181 und Schwefel. Die gewinkelte Struktur der Sulfine sowie ihr polarer Charakter lassen vermuten, daß Oxathirane 180 als Zwischenstufen für ihren Zerfall in Betracht zu ziehen sind /174, 175/.



Die asymmetrische Induktion von optisch aktiven Sulfinen während der DIELS-ALDER-Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurde eingehend untersucht /175, 176/. Vom Thioformaldehyd-S-oxid 182, einem isoelektronischen Derivat von Schwefeldioxid, wurde 1976 ein PE-Spektrum angefertigt /177/.



Bekannte Verfahren zur Darstellung von Sulfinen sind die Oxidation von Thioketonen /178/, die Eliminierung von HCl aus Sulfinssäurechloriden /179, 180/ sowie die Pyrolyse von 1,3-Dithietan-S-oxiden 183 /181, 182/.



183

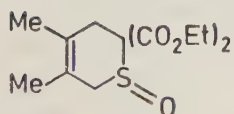
|   | a               | b | c  |
|---|-----------------|---|----|
| R | CF <sub>3</sub> | F | Cl |

Ein weiterer Syntheseweg wurde von PORSKAMP und ZWANENBURG publiziert /183/. Deprotonierung und Silylierung von methylen-aktiven Verbindungen 184 ergibt die Trimethylsilylverbindungen 185.

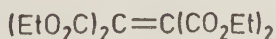


166c läßt sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in einer DIELS-ALDER-Reaktion als Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat-1-oxid 187 (Ausb. 42 %, Sdp. = 117°C/0.1 Torr) abfangen. Überraschenderweise entstehen daneben beträchtliche Mengen an Tetraethyl-ethylentetracarboxylat 188 (Ausb. 31 %, Schmp. = 56°C), 2,5-Dihydro-3,4-dimethylthiophen-1,1-dioxid 189 (Ausb. 21 %, Schmp. = 135°C) und Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat 190 (Ausb. 22 %, Sdp. = 97°C/0.1 Torr). Die vier Substanzen wurden durch präparative Schichtchromatographie (Diethylether/n-Hexan = 1:1) getrennt und anschließend durch Kugelrohrdestillation bzw. Umkristallisation gereinigt.

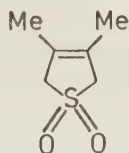
Wir nehmen an, daß mit der Abfangreaktion von 166c durch 2,3-Dimethyl-1,3-butadien die Dimerisierung von 166c zu Tetraethyl-1,2-dithietan-3,3,4,4-tetracarboxylat-1,1-dioxid 191 konkurriert /185/. Durch Abspaltung von Schwefeldioxid entsteht aus 191 intermediär das Tetraethyl-thiiran-tetracarboxylat 192, das schließlich spontan Schwefel eliminiert /186, 187/ und das Olefin 188 liefert. Das Auftreten von 191 und dessen Zerfall erklärt zwanglos das Reaktionsprodukt 189, das in einer cheletropen Reaktion aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und dem vorhandenen Schwefeldioxid entsteht /188/. Die Bildung von 190 ist noch nicht eindeutig geklärt. 190 entsteht möglicherweise aus 187 durch Reduktion mit dem abgespaltenen elementaren Schwefel /187/. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen wird 187 von Cycloooktaschwefel nicht zu 190 reduziert.



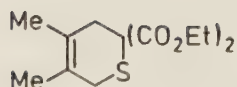
187



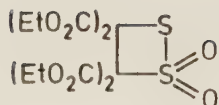
188



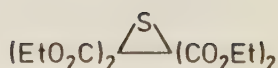
189



190

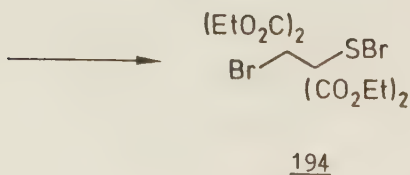
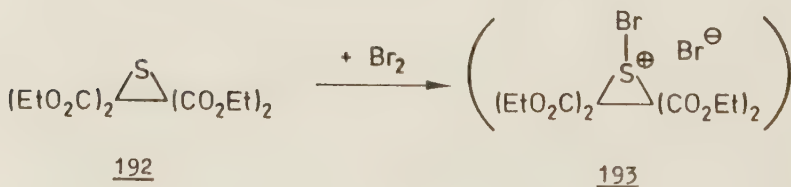


191

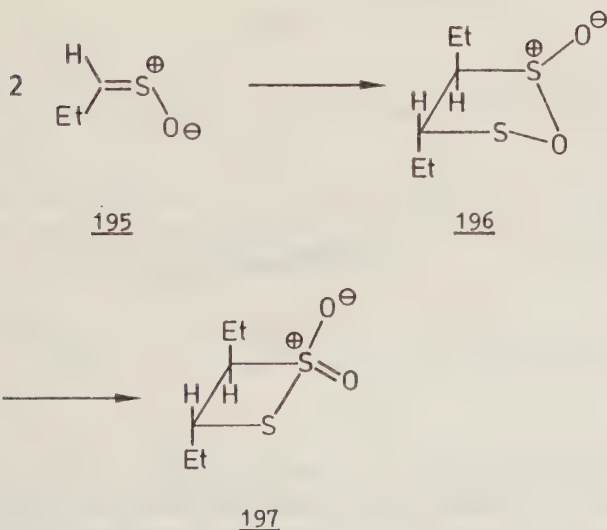


192

Massenspektrometrisch können sowohl 191 ( $m/e = 412, M^+$ ) als auch 192 ( $m/e = 348, M^+$ ) nachgewiesen werden. Ferner gelingt es, das Thiiran 192 mit Brom abzufangen. Bei der Umsetzung von 192 mit Brom entsteht intermediär wohl zunächst das Thiranium-ion 193, welches unter Ringöffnung in den stabilen Tetraester 194 übergeht /189/.

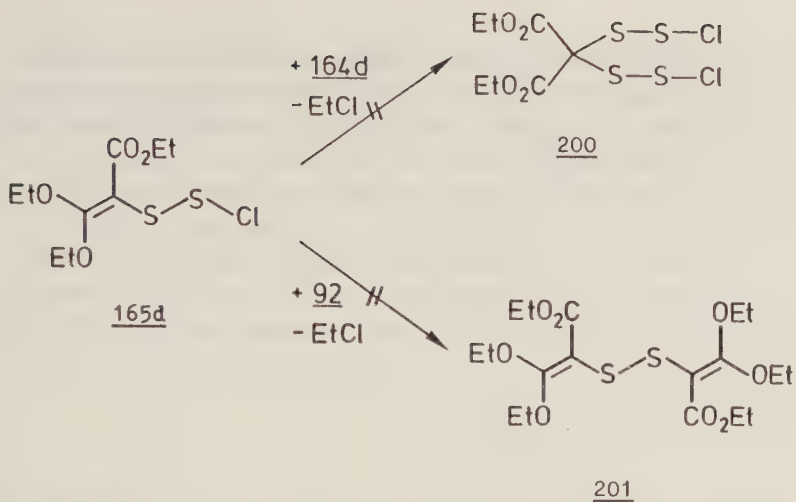


Das Auftreten von 191 wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß der tränenreizende Inhaltsstoff der Zwiebel, Z-Thiopropionaldehyd-S-oxid 195 /190/, über die Zwischenstufe 196 zu dem stabilen E-3,4-Diethyl-1,2-dithietan-1,1-dioxid 197 dimerisiert /185/. Alle Versuche, 191 und 192 rein zu erhalten, schlugen bisher fehl und führten ausschließlich zu 188. Führt man die Umsetzung von 92 und 164c in Abwesenheit eines Sulfinfängers durch, dann ist 188 wiederum das einzige, rein isolierbare Produkt.



Völlig anders als das Sulfin 166c verhält sich das Thiosulfin 166d. 166d ließ sich bisher mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nicht abfangen und dimerisiert spontan zu Tetraethyl-1,2,4,5-tetrathian-3,3,6,6-tetracarboxylat 199 /191/ (Ausb. 83 %, Schmp. 56°C).





Die Strukturaufklärung der DIELS-ALDER-Produkte 187 und 190 erfolgte mit spektroskopischen Methoden (spektr. Daten von 188, 189, 194 und 199 s. exp. Teil).

Im IR-Spektrum von 187 erkennt man charakteristische Banden bei 1730 (C=O) und 1050  $\text{cm}^{-1}$  (S=O). Das Thiopyran-S-oxid 187 ist chiral.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum enthält zwei Triplets bei  $\delta = 1.27$  und 1.33 sowie zwei Quartetts bei  $\delta = 4.23$  und 4.35, die den beiden Ethoxygruppen zugeordnet werden. Die zwei ineinanderfallenden Singulets bei  $\delta = 1.76$  und 1.80 werden von den Methylgruppen, die zwei AB-Systeme bei  $\delta = 2.92$  ( $J_{\text{AB}} = 18 \text{ Hz}$ ) und 3.40 ( $J_{\text{AB}} = 16 \text{ Hz}$ ) von den Ring-Methylengruppen verursacht.

Das  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 187 weist die zu erwartenden dreizehn Signale auf, die wie folgt zugeordnet werden (Abb. 18):  
 $\delta = 13.92$  und  $13.98$  ( $\text{CH}_3$ );  $19.26$  und  $20.32$  ( $\text{CH}_3$ );  $28.15$  ( $\text{CH}_2$ );  
 $51.57$  ( $\text{CH}_2\text{-SO}$ );  $62.55$  und  $63.07$  ( $\text{OCH}_2$ );  $70.53$  (quart.-C);  
 $116.33$  und  $125.43$  ( $=\text{C}$ );  $165.36$  und  $165.75$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

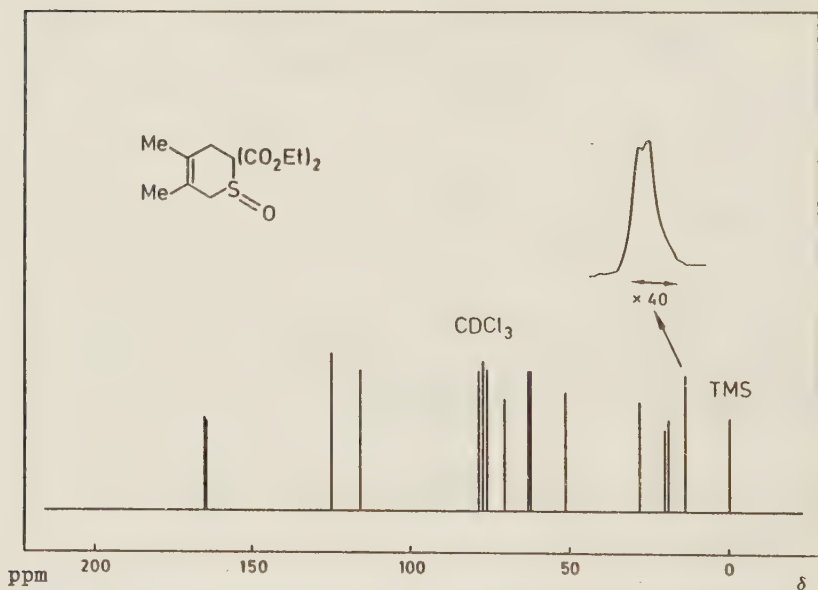


Abb. 18:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 187.

Im Gegensatz zu 187 besitzt das Thiopyran 190 eine Symmetrieebene. Die Äquivalenz der beiden  $\text{CO}_2\text{Et}$ -Gruppen in 190 (Punktgruppe:  $\text{C}_s$ ) bewirkt eine Reduzierung der C-Signale im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von dreizehn (187) auf zehn (190):

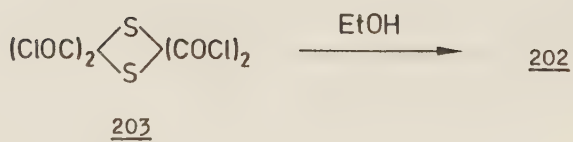
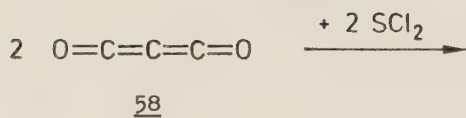
$\delta = 13.89$  (2  $\text{CH}_3$ ); 19.05 und 19.96 ( $\text{CH}_3$ ); 30.76 und 37.68 ( $\text{CH}_2$ ); 56.67 (quart.-C); 62.09 (2  $\text{OCH}_2$ ); 122.83 und 125.31 ( $=\text{C}$ ); 168.66 (2  $\text{C}=\text{O}$ ).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 190 zeigt ein Triplett bei  $\delta = 1.27$  (6H,  $\text{CH}_3$ ) und ein Quartett bei  $\delta = 4.25$  (4H,  $\text{OCH}_2$ ) für die beiden Ethoxycarbonylgruppen. Drei breite Singulets bei  $\delta = 1.73$  (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.70 (2H,  $\text{CH}_2$ ) und 3.10 (2H,  $\text{CH}_2$ ) vervollständigen das Spektrum. Im IR-Spektrum von 190 erscheint die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

Die Umsetzung von TEA 92 mit Schwefeldichlorid 164e liefert Diethyl-thioxomalonat 166e, welches spontan zu 202 dimerisiert.



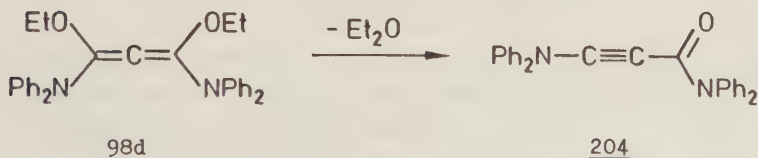
Die spektroskopischen Daten von Tetraethyl-1,3-dithietan-2,2,4,4-tetracarboxylat 202 (s. exp. Teil) stimmen mit den Literaturdaten /195/ überein. GRIMM synthetisierte 202 ausgehend von Kohlensuboxid 58 und Schwefeldichlorid /195/. Das zunächst erhaltene Tetraacylchlorid 203 wurde mit Ethanol zu dem 1,3-Dithietan 202 verestert. TEA 92 ist als Bis(diethyl)acetal von Kohlensuboxid 58 aufzufassen.



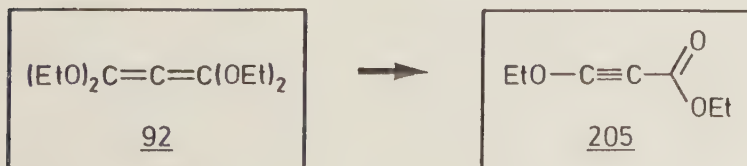
### 3.3.3. TEA - Synthon eines Donor/Akzeptor-substituiereten Acetylens

Bisher wurde gezeigt, daß TEA 92 sowohl als Monoanion (vgl. S. 53) als auch als 1,1-Dianion 91 bzw. 1,3-Dianion 151 (vgl. S. 64) reagieren kann.

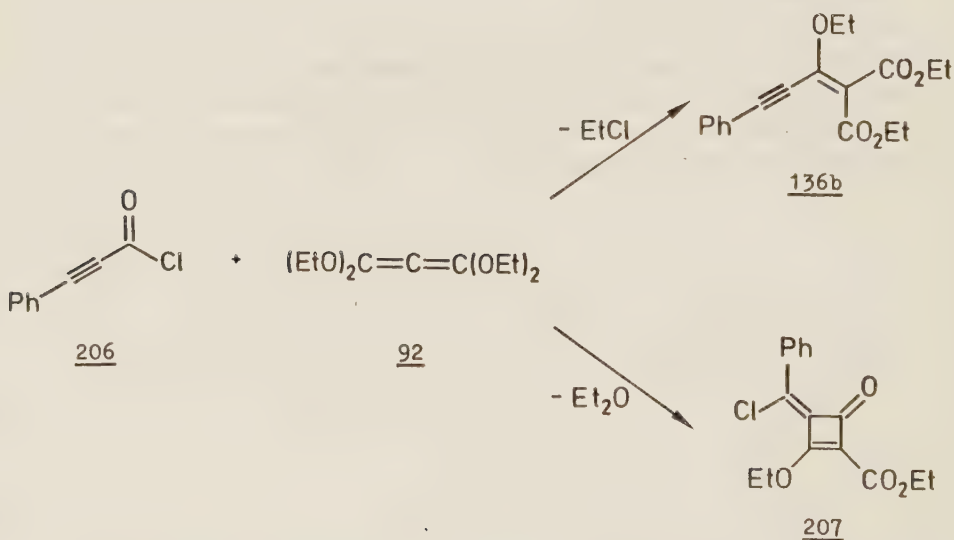
Jüngste Untersuchungen in unserem Arbeitskreis durch SCHÜTZ haben ergeben, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen das Tetradoron-substituierte Allen 98d Diethylether abspaltet und das Donor/Akzeptor-substituierte Acetylen 204 entsteht /73/.



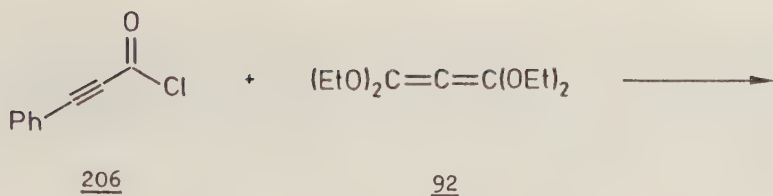
Überträgt man derartige Überlegungen auf TEA 92, so stellt sich die Frage, ob 92 auch als Synthon des Ethoxypropionsäureethylesters 205 aufzufassen ist und entsprechende Reaktionen eingehen kann. 205 sollte beispielsweise ebenso wie das analog gebaute Inamin 204 /196, 197/ Cycloadditionen eingehen /198/.



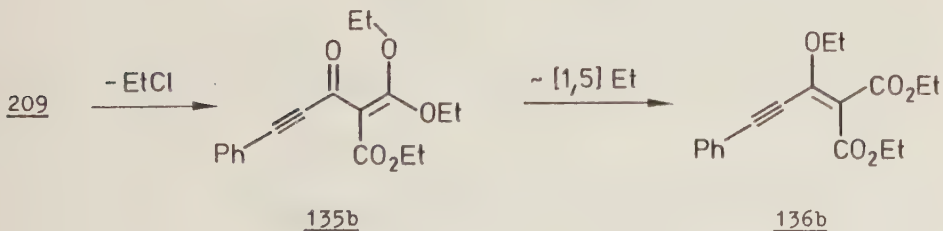
Die Umsetzung von TEA 92 mit Phenylpropioisäurechlorid 206 ergibt ein Gemisch aus Cycloaddukt 207 und offenkettigem Additionsprodukt 136b, wobei letzteres überwiegt. Die Trennung des Substanzgemisches erfolgte durch fraktionierte Kristallisation.



Die Addition von TEA 92 an 206 sollte über die dipolaren Zwischenstufen 208 und 209 verlaufen. Das Salz 209 kann nun auf zwei verschiedenen Wegen weiterreagieren (vgl. S. 99 und S. 102).



1) Abspaltung von Ethylchlorid führt zu dem Ketenacetal 135b, welches unter [1,5]-Ethylgruppenverschiebung spontan in das Buten-3-in-1 136b übergeht.



136b wurde spektroskopisch identifiziert. Im  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 19) sind von hohem nach tiefem Feld folgende Signale zu erkennen:  $\delta = 14.14, 14.23$  und  $14.99$  ( $3 \text{ CH}_3$ );  $60.64, 61.10$  und  $66.62$  ( $3 \text{ OCH}_2$ );  $79.75, 103.14$  und  $113.00$  ( $2 \equiv \text{C}$  bzw.  $=\text{C}$ );  $120.79, 128.59, 130.20$  und  $132.11$  ( $6 \text{ Ar.-C}$ );  $149.31$  ( $=\text{C}-\text{O}$ );  $163.74$  und  $164.69$  ( $2 \text{ C}=\text{O}$ ).

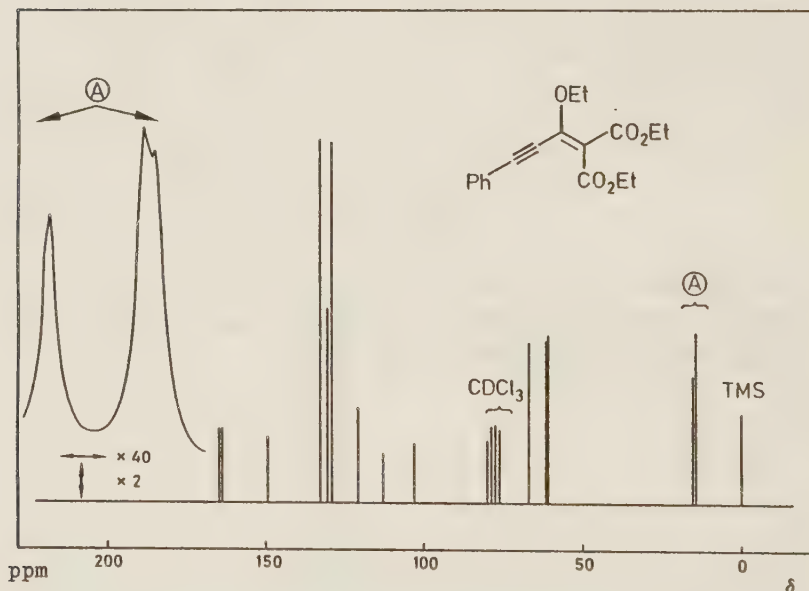
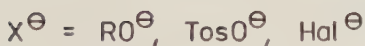
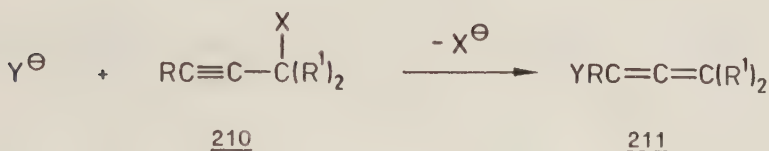


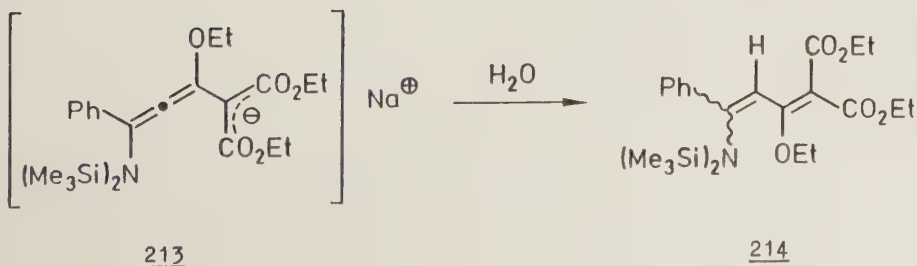
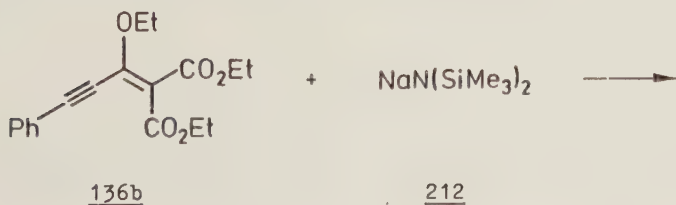
Abb. 19:  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 136b.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Triplets bei  $\delta = 1.28, 1.32$  und  $1.35$  und drei Quartetts bei  $\delta = 4.23, 4.28$  und  $4.35$  für die drei Ethoxyfragmente sowie ein Multiplett im Bereich von  $\delta = 7.23$  bis  $7.72$  für die fünf Aromatenprotonen. Im IR-Spektrum ist die Bande bei  $2220 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) hervorzuheben.

Es ist bekannt, daß Propargylverbindungen des Typs 210 durch Angriff eines Nukleophils  $Y^-$  unter Abspaltung von  $X^-$  in die korrespondierenden Allene 211 übergeführt werden können /199 - 201/.

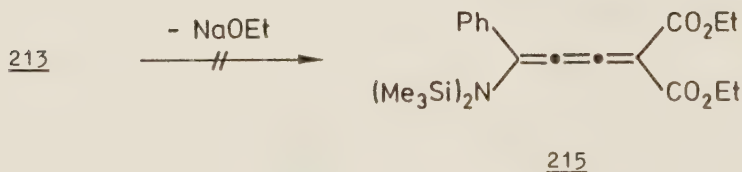


Das Butenin 136b wird von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid 212 am acetylenischen C-Atom unter Bildung des Anions 213 nukleophil angegriffen. Hydrolyse und chromatographische Reinigung des Reaktionsgemisches liefert das 1,3-Butadien 214 (spektr. Daten s. exp. Teil). Ob 214 als E- oder Z-Isomer vorliegt, kann anhand dieser Daten nicht entschieden werden.

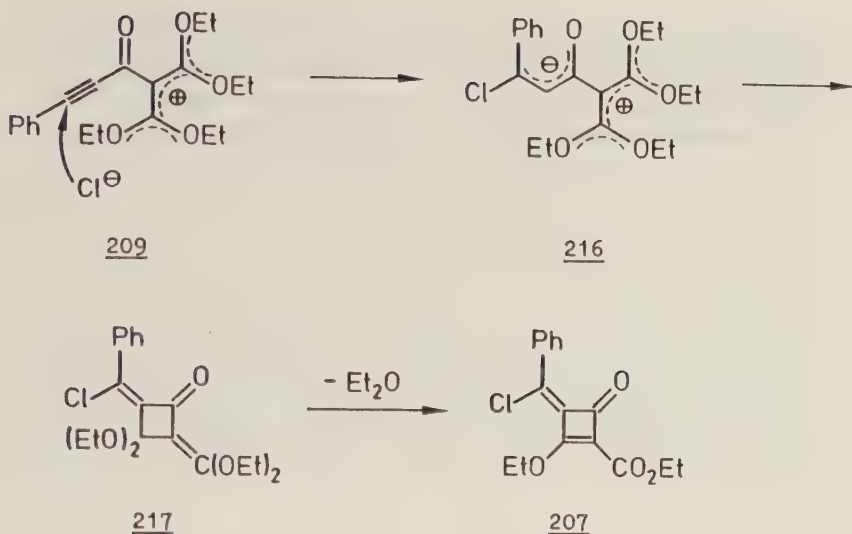


Im Einklang mit obigem Reaktionsmechanismus steht die Beobachtung, daß das aus 136b und 212 primär zugängliche, tiefrot gefärbte Öl im IR-Spektrum eine Allenbande bei  $1925\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Das viskose Öl ließ sich aber weder durch Kristallisation noch durch Kugelrohrdestillation reinigen.

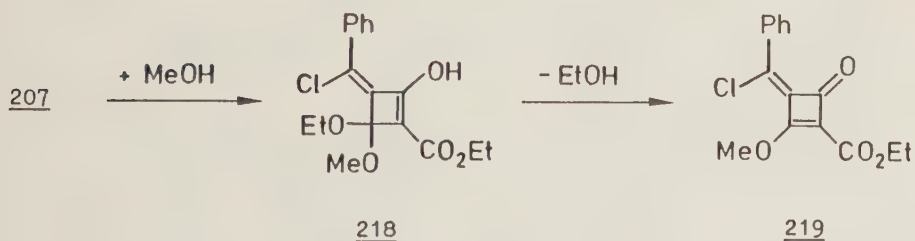
Die Abspaltung von Natriumethanolat und der damit verbundene Übergang des Natriumsalzes 213 in das Butatrien 215 wird nicht beobachtet.



- 2) Bei tiefen Temperaturen zerfällt das Salz 209 nicht ausschließlich unter Abspaltung von Ethylchlorid (vgl. S. 99). In einer Konkurrenzreaktion erfolgt unter diesen Reaktionsbedingungen ein nukleophiler Angriff des Chlorid-ions auf die Acetylen-funktion. Auf diese Weise entsteht zunächst wohl das Betain 216, das zu dem Bis(methylen)cyclobutanon 217 cyclisiert. 217 liefert schließlich durch spontane Eliminierung von Diethylether das Methylencyclobutenon 207.



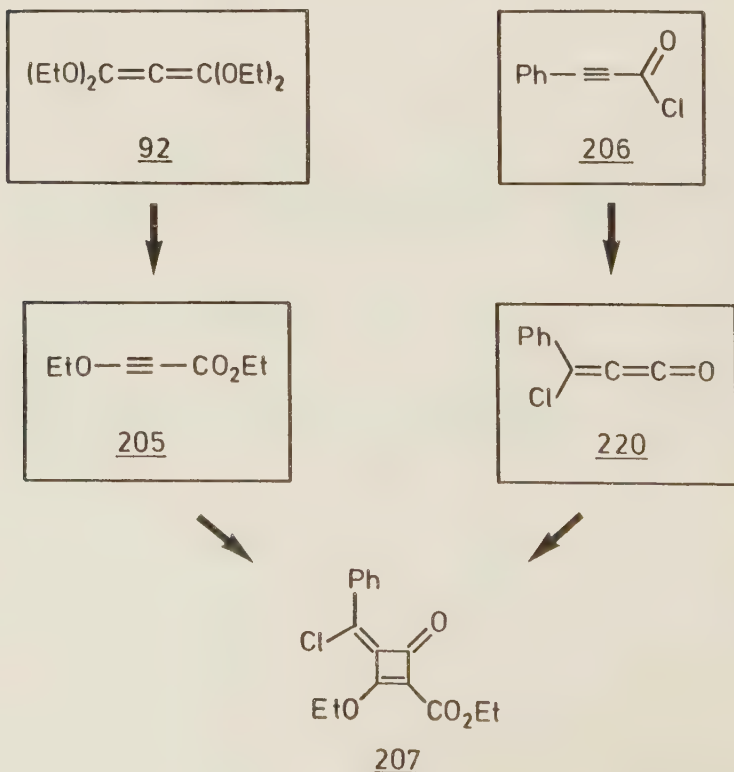
Das Methylenecyclobutenon 207 addiert wasserfreies Methanol unter Bildung der Zwischenstufe 218. Eliminierung von Ethanol liefert in einer Ausbeute von 90 % das Methoxyderivat 219, von dem eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde (vgl. S. 106).



Die Stereochemie an der exocyclischen C/C-Doppelbindung in 219 ist durch die Kristallstruktur eindeutig festgelegt. Es handelt sich um das E-Isomer. Da während der Methanolyse keine Isomerisierung an der exocyclischen C/C-Doppelbindung erfolgt, muß 207 ebenfalls E-Konfiguration besitzen.

Die Umlagerung 209 → E-207 verläuft streng stereospezifisch. Z-207 konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Als Fazit läßt sich festhalten, daß TEA 92 auch als Äquivalent des Ethoxypropionalsäureethylesters 205 aufgefaßt werden kann und Phenylpropionalsäurechlorid 206 als Synthon von Chlorphenylvinylidenketen 220 fungiert. Formal führt eine [2+2]-Cycloaddition von 205 und 220 zum Cyclobutenonderivat 207.



E-4-(Chlorphenyl)vinyliden-1-ethoxy-2-ethoxycarbonyl-3-oxo-cyclobuten-1 207 weist im IR-Spektrum charakteristische Banden bei 1795, 1770 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Triplets ( $\delta = 1.33$  und  $1.55$ ) und zwei Quartetts ( $\delta = 4.27$  und  $5.10$ ) für die beiden Ethoxygruppen sowie ein Multiplett ( $\delta = 7.28$  bis  $8.08$ ) für die fünf Aromatenprotonen.

Im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 20) beobachtet man von hohem nach tiefem Feld vierzehn Signale, die wie folgt zugeordnet werden:  $\delta = 14.23$  und  $15.14$  ( $2 \text{ CH}_3$ );  $60.91$  und  $74.82$  ( $2 \text{ OCH}_2$ );  $123.80$ ,  $127.25$ ,  $128.10$ ,  $128.87$ ,  $130.35$ ,  $133.90$  und  $140.48$  ( $6 \text{ Ar.-C}$  bzw.  $3 \text{ =C}$ );  $159.07$  ( $=\text{C}-\text{Cl}$ );  $176.76$  ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ );  $184.71$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

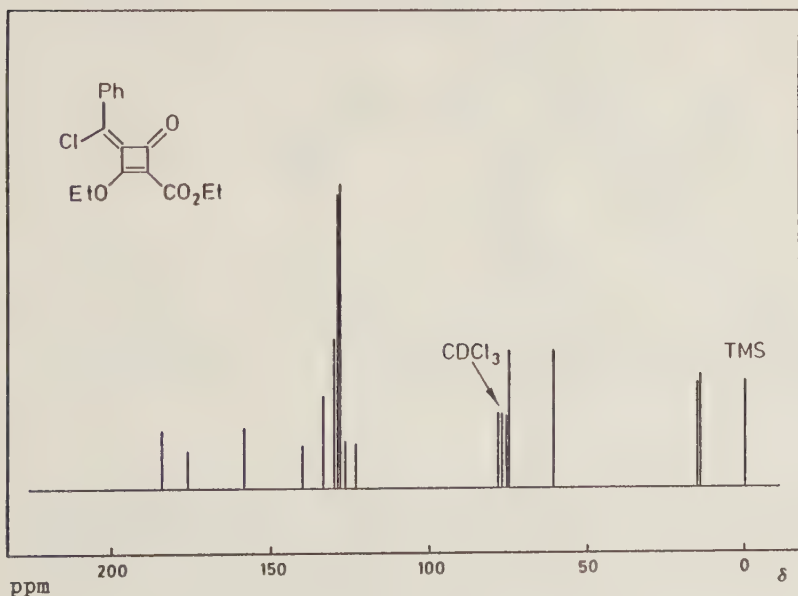


Abb. 20:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von 207.

Die spektroskopischen Daten von 219 (s. exp. Teil) sind denen von 207 ähnlich. Abb. 21 zeigt die Röntgenstrukturanalyse von 219.

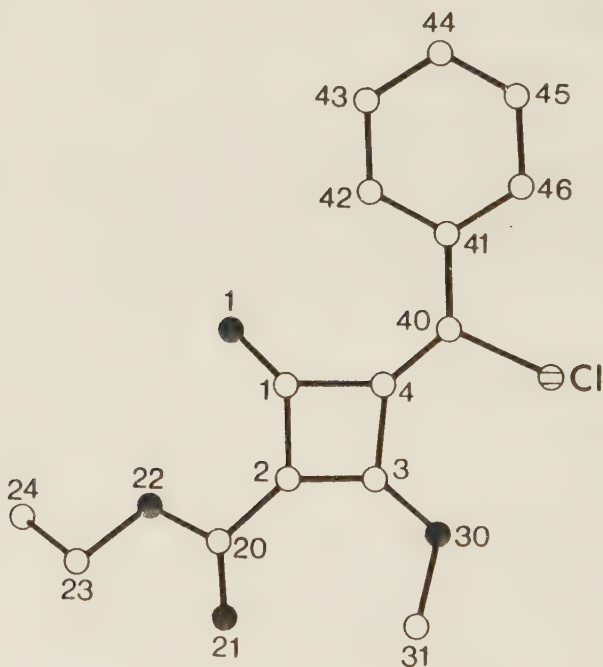
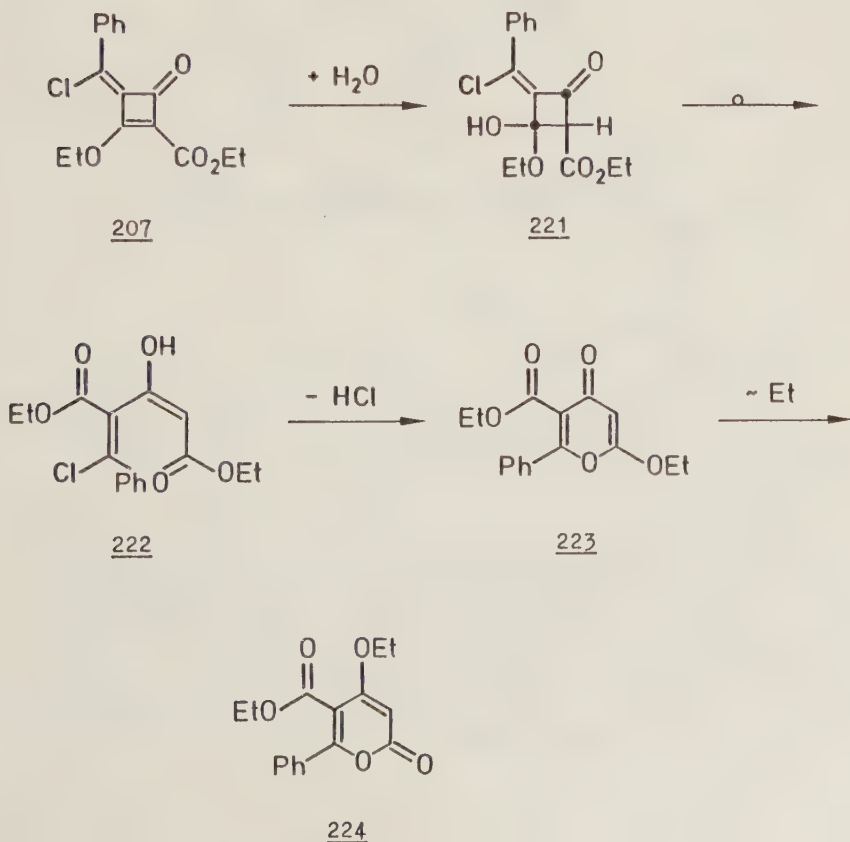


Abb. 21: Molekülstruktur von 219.

Hydrolisiert man das Cyclobutenon 207, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung neben Spuren von 223 überwiegend das  $\alpha$ -Pyron 224. Vor der Chromatographie lagen beide Isomere, 223 und 224, im gleichen Mengenverhältnis vor.

Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß sich das  $\gamma$ -Pyron 223 in das thermodynamisch stabilere  $\alpha$ -Pyron 224 umlagert.

Die Addition von Wasser an 207 sollte zunächst zu dem 3-Hydroxy-1-oxo-cyclobutanderivat 221 führen, das unter Ringöffnung spontan in 222 übergeht. Es ist bekannt, daß die Ringöffnung von Cyclobutanen, die in 3-Stellung zur HO-Gruppe eine Carbonylfunktion tragen, besonders glatt erfolgt (Retro-Aldolspaltung) /202/. Ringschluß von 222 und HCl-Abspaltung liefert das  $\gamma$ -Pyron 223, das schließlich unter Ethylgruppenverschiebung zu dem  $\alpha$ -Pyron 224 aromatisiert /203/.



Die Konstitution von 4-Ethoxy-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-5-carbonsäureethylester 224 ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abb. 22).

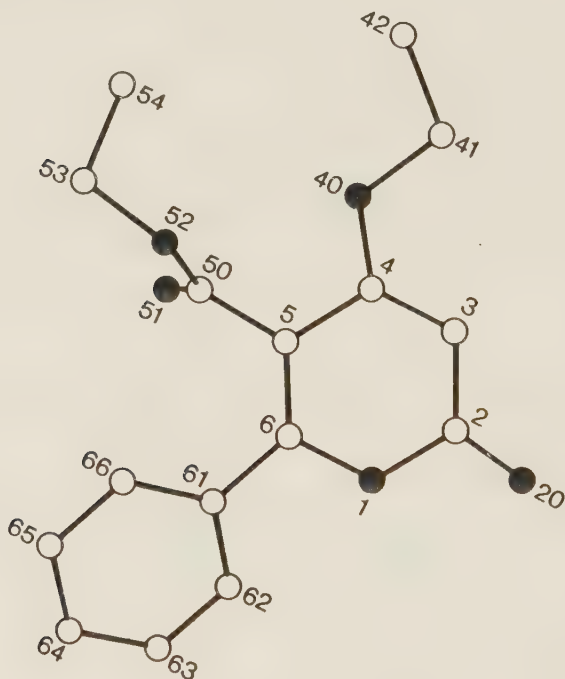


Abb. 22: Molekülstruktur von 224.

224 zeigt im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 23) folgende Signale:  
 $\delta$  = 13.74 und 13.89 (2  $\text{CH}_3$ ); 62.03 und 65.59 (2  $\text{OCH}_2$ ); 88.64 ( $=\text{C}-\text{H}$ , Zuordnung erfolgte durch  $^1\text{H}$ -off resonance- $^{13}\text{C}$ -NMR); 109.34 ( $=\text{C}$ ); 127.77, 128.53 und 131.17 (6 Ar.-C, 2 Signale fallen zusammen); 160.06, 162.53, 164.20 und 167.30 (2  $=\text{C}$  bzw. 2  $\text{C}=\text{O}$ ); (weitere spektr. Daten von 224 und 223 s. exp. Teil).

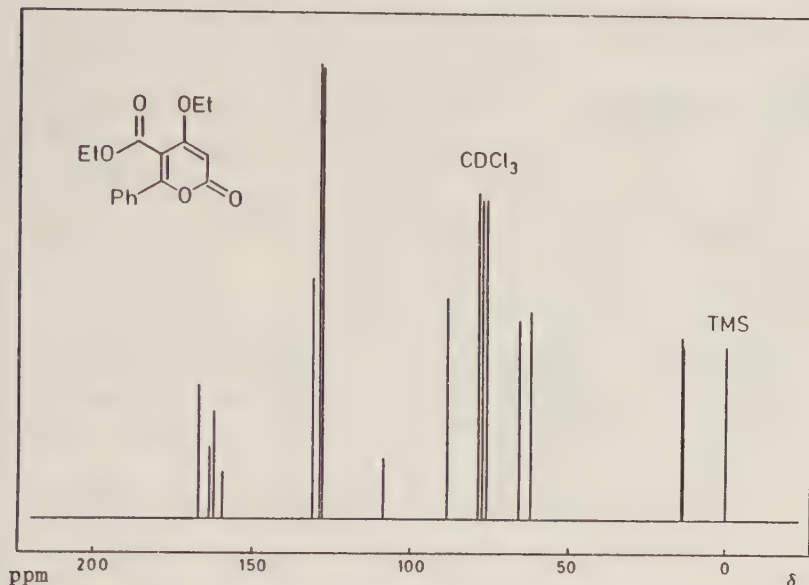
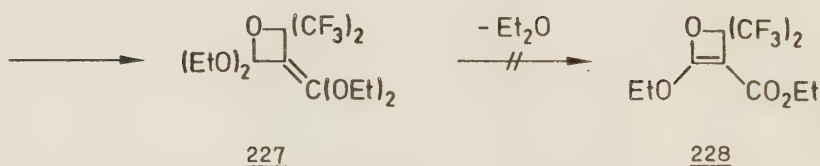
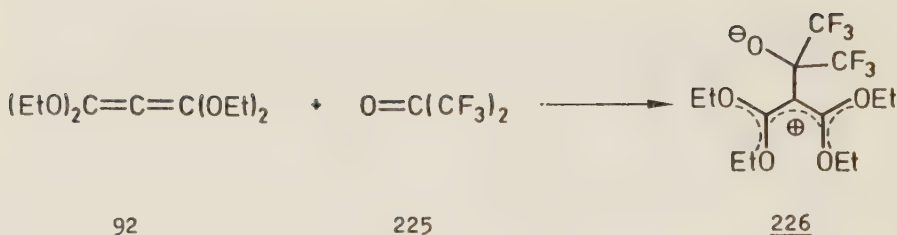


Abb. 23:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 224.

Ein weiterer Versuch, TEA 92 als Synthone des Ethoxypropion- säureethylesters 205 einzusetzen, mißlang. Die Reaktion von TEA 92 mit Hexafluoraceton 225 führt über die dipolare Zwischenstufe 226 zu dem Oxetan 227. Eine Weiterreaktion von 227 zu dem Oxeten 228 unter Abspaltung von Diethylether wird nicht beobachtet. Oxetene sind sehr reaktive Verbindungen, die bereits bei Raumtemp. unter Spaltung der C-O-Bindung isomerisieren und in die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen übergehen /204/.



Im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Oxetans 227 (Abb. 24) sind von hohem nach tiefem Feld folgende Signale zu beobachten:  $\delta$  = 14.47 und 14.65 (2  $\text{CH}_3$ ); 15.02 (2  $\text{CH}_3$ ); 57.94 (quart.-C); 59.97 (2  $\text{OCH}_2$ ); 64.10 und 66.34 (2  $\text{OCH}_2$ ); 81.51 ( $=\text{C}$ ); 119.55 ( $\text{C}(\text{O})_3$ ); 122.68 (q, 2  $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{FC}}$  = 286.1 Hz); 157.05 ( $=\text{C}-\text{O}$ ); (weitere spektr. Daten s. exp. Teil).

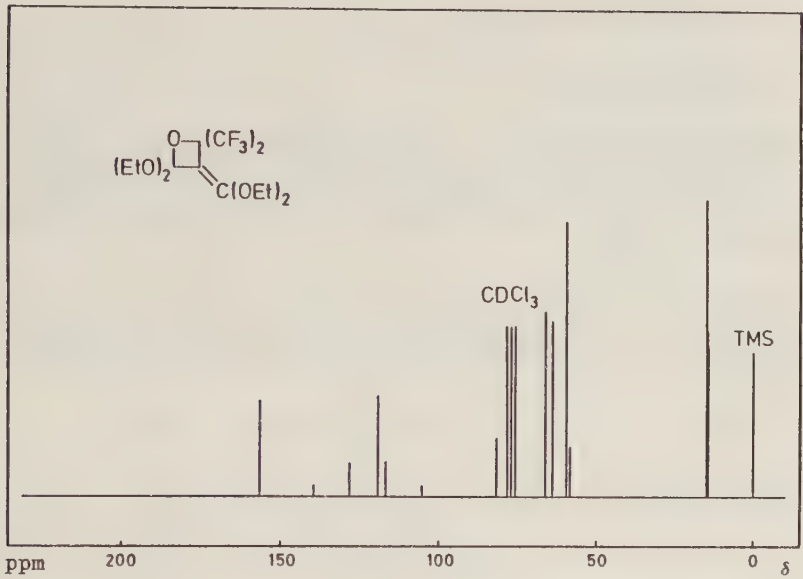


Abb. 24:  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von **227**.

#### 4. Experimenteller Teil

##### 4.1. Vorbemerkungen

Alle Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock der Fa. WAGNER & MUNZ ermittelt; sie sind nicht korrigiert. Als Siedepunkte bei Kugelrohrdestillationen werden die entsprechenden Ofentemperaturen genannt.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen (in Klammern sind allgemeingültige Aufnahmebedingungen angegeben):

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IR-Spektren:                                      | Beckman Acculab 1, 3 und 8<br>( $\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $^1\text{H}$ -NMR-Spektren:                       | Jeol C-60 HL, JNM-PMX 60<br>(TMS als interner Standard, 60 MHz)<br>bzw. PFT-100 H (100 MHz).                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: | Jeol PFT-100 H (TMS intern, 25.15 MHz).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| He(I)-PE-Spektren:                                | PS 18 Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield.<br>Die Spektren wurden mit Ar kalibriert.<br>Eine Auflösung von 25 meV wurde bei der $^2\text{P}_{3/2}$ Ar-Linie erreicht.                                                                                                                                                                                                          |
| Massenspektren:                                   | CH 4 B MAT, Varian (70 eV, Direkt-<br>einlaß, m/e in $\text{g/mol} \cdot \text{Cb}$ , $\text{M}^+$ = Mol-<br>peak).                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Elementaranalysen:                                | Heraeus CHN-Mikroautomat.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Röntgenstrukturanalysen:                          | Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer.<br>Die Reflexintensitäten wurden nach<br>dem $\omega$ -Verfahren (Molybdänstrahlung,<br>Graphitmonochromator) mit einem<br>Scanbereich von $1^\circ$ und einer Scan-<br>geschwindigkeit zwischen 0.5 und<br>$29.3 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ gemessen. Die Aus-<br>wertung erfolgte auf einer Rechen-<br>anlage Eclipse S/250. |

Alle chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm zu verstehen; positives Vorzeichen bedeutet stets Tieffeldverschiebung. Gegebenenfalls wird der aus den Spektren ermittelte Betrag der Kopplungskonstante J angegeben. Zur Zuordnung der von aromatischen Systemen herrührenden Signale dienen die Abkürzungen "Ar.-H" und "Ar.-C" für derartige Protonen bzw. Kohlenstoffatome.

Bei der Zuordnung der Spektren wurden die Werke von PRETSCH /94/ und WILLIAMS /205/ zu Rate gezogen.

#### 4.2. Synthese der Ausgangsverbindungen

##### 4.2.1. Darstellung von Dicarbonsäuredichloriden aus Dicarbonsäuren /206/

1 mol der Dicarbonsäure wird mit 3 mol Thionylchlorid unter Rückfluß und Stickstoff gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann destilliert man den Überschuß an Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum ab. Die Reinigung der Dicarbonsäuredichloride erfolgt durch Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 80 %. Nach dieser Vorschrift wurden hergestellt:

Benzalmalonsäuredichlorid (141), Schmp. 37°C aus Petrolether.

Cyclobutan-1,1-dicarbonsäuredichlorid (146d), Sdp. 63°C/15 Torr.

Diglykolsäuredichlorid (146h), Sdp. 75°C/0.1 Torr.

Dimethylmalonsäuredichlorid (146b), Sdp. 50°C/15 Torr.

Diphensäuredichlorid (146j), Schmp. 97°C aus Benzol/Petrolether.

Diphenylmethylenmalonsäuredichlorid (146k), Schmp. 83°C aus Diethylether.

Phenylpropionlsäurechlorid (206), Sdp. 57°C/0.1 Torr.

#### 4.2.2. Synthese von Tetraethoxyethylen

##### Acetyl-orthoameisensäurediethylester (105) /90/

664 g (6.5 mol) Essigsäureanhydrid und 331 g (7.2 mol) Ameisensäure werden mit 889 g (6.0 mol) Orthoameisensäuretriethylester versetzt. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wird bei 50°C Badtemp. unter angemessenem reduziertem Druck eingeeengt und die verbleibende Flüssigkeit über eine Spiegelkolonne fraktioniert. Bei ca. 85°C im Wasserstrahlvakuum geht das Produkt über (70°C/15 Torr) /90/. Ausb. 603 g (62 %).

##### 4-Chlorphenyl-orthoameisensäurediethylester (107) /88/

129 g (1 mol) 4-Chlorphenol werden zu einer Mischung aus 162 g (1 mol) Acetyl-orthoameisensäurediethylester und 101 g (1 mol) Triethylamin gegeben und 5 h gerührt. Man versetzt mit 300 ml Petrolether und schüttelt die organische Phase jeweils dreimal mit 100 ml Wasser, 100 ml 10 proz. Natronlauge und wiederum 100 ml Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Petrolether am Rotationsverdampfer abgezogen. Auf eine Destillation im Ölpumpenvakuum über eine kurze Kolonne kann verzichtet werden (87°C/0.03 Torr) /88/. Ausb. 169 g (73 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.77 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 5.70 (s, 1H, C-H); 7.15 (mc, 4H, Ar.-H, AA'BB'-System).

##### Tetraethoxyethylen (109) /89, 90/

231 g (1 mol) 4-Chlorphenyl-orthoameisensäurediethylester werden innerhalb 1 h in eine unter Rückfluß kochende Suspen-

sion von 57.5 g (ca. 1.2 mol) Natriumhydrid (55 proz. Dispersion in Mineralöl) in 250 ml Dimethoxyethan getropft. Nach weiteren 18 h unter Rückfluß wird langsam auf 20°C abgekühlt, das Natrium-4-chlorphenolat abfiltriert und dreimal mit 100 ml Dimethoxyethan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes liefert bei 76 - 79°C/14 Torr 83 g (81 %) Tetraethoxyethylen.

#### 4.3. Synthese von Tetraethoxyallen (TEA) (92)

##### 1,1-Dibrom-tetraethoxycyclopropan (110)

10.2 g (50 mmol) Tetraethoxyethylen und 5.6 ml (60 mmol) Bromoform werden in 75 ml Petrolether gelöst und bei -20°C vorsichtig innerhalb 1 h unter strengem Feuchtigkeitsausschluß mit 6.7 g (60 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Anschließend wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit wenig Wasser versetzt, bis das ausgefallene Kaliumbromid gelöst ist. Die organische Schicht wird abgetrennt und mit wenig Wasser nachgewaschen, die wäßrige Phase zweimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Produkt kristallisiert im Kühlschrank und kann nach dem Absaugen aus Petrolether umkristallisiert werden. Bei Raumtemp. ist die Substanz nur kurzfristig haltbar. Ausb. 8.5 g (45 %) weiße Nadeln. Schmp. 48°C (Zers.) aus Petrolether.

IR (KBr): 1010  $\text{cm}^{-1}$  (C-O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 3.82 (q, 8H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.92$  (4  $\text{CH}_3$ ); 42.04 ( $\text{CBr}_2$ ); 62.46 (4  $\text{OCH}_2$ ); 89.64 (2  $\text{C}(\text{O})_2$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_4$  (376.1)      Ber. C 35.13 H 5.36  
Gef. C 34.40 H 5.01

### Tetraethoxyallen (TEA) (92)

10.8 g (50 mmol) 1,1-Dibrom-tetraethoxycyclopropan werden unter Stickstoffschutz in 100 ml wasserfreiem n-Hexan gelöst und unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  35 ml (ca. 55 mmol) n-Butyllithium-Lösung (15 proz. in n-Hexan) während 1 h zugetropft. Anschließend wird das Kältebad entfernt und weitere 2 h gerührt, wobei Lithiumbromid ausfällt und die Lösung selbst immer dunkler wird. Mit einer Fritte wird unter Stickstoffatmosphäre vom Salz abgesaugt und zweimal mit jeweils 50 ml wasserfreiem n-Hexan nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer eingeeengt. Eine abschließende Kugelrohrdestillation liefert bei  $82^\circ\text{C}/0.05$  Torr eine farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank zu fast farblosen Kristallen erstarrt. Ausb. 7.8 g (72 %). Sdp.  $82^\circ\text{C}/0.05$  Torr, farblose Flüssigkeit.

IR (100 %):  $1905\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 3.80 (q, 8H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.89$  (4  $\text{CH}_3$ ); 63.70 (4  $\text{OCH}_2$ ); 115.15 ( $=\text{C}$ ); 148.12 (2  $=\text{C}-\text{O}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (216.3)

#### 4.4. Mononukleophiles Verhalten - Ketenacetale

##### 4.4.1. 2-(Azobenzol-2-thio)-3,3-diethoxy-acrylsäurediethylester (126a)

Zu einer auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 40 ml wasserfreiem Toluol läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 2.9 g (10 mmol) Azo-benzol-2-sulphenylbromid 123a in 40 ml wasserfreiem Toluol tropfen. Man läßt 4 h reagieren und engt anschließend die Reaktionsmischung im Vakuum ein. Nach Versetzen des Rückstandes mit Diethylether und Anreiben mit einem Glasstab erhält man einen roten Niederschlag, der aus Diethylether/Essigsäure-ethylester (5:1) umkristallisiert wird. Ausb. 3.3 g (82 %) tiefroter Kristalle. Schmp.  $69^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1680 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1530\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.22 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.42 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.15 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.24 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.32 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 6.97 - 8.20 (m, 9H, Ar.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.01$  ( $\text{CH}_3$ ); 14.77 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 60.12, 66.71 und 68.98 ( $\text{OCH}_2$ ); 79.60 ( $=\text{C-S}$ ); 117.03, 122.86, 124.13, 124.83, 128.65, 130.74, 141.09, 147.82, 152.28 (10 Ar.-C, 2 Signale fallen zusammen); 166.78 und 172.06 ( $=\text{C-O}$  bzw.  $\text{CO}_2\text{Et}$ ).

MS:  $m/e = 400$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                           |                            |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{SN}_2$ (400.5) | Ber. C 62.98 H 6.04 N 6.99 |
|                                                           | Gef. C 62.86 H 6.10 N 7.00 |

4.4.2. 2,2-Bis(2,4-dinitrophenylthio)malonsäurediethyl-  
ester (128b)

Darstellung analog 4.4.1., die Reaktionsmischung wird jedoch 5 h unter Rückfluß erhitzt. Umkristallisation aus Diethylether/Essigester (4:1).

Ansatz: 4.7 g (20 mmol) 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid 123b, 2.2 g (10 mmol) TEA 92.

Ausb. 2.9 g (52 %) blaßgelbe Kristalle. Schmp. 117°C.

IR (KBr): 1720 (C=O), 1580 (C=C), 1520 und 1335  $\text{cm}^{-1}$  (C-NO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.22 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.27 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>); 8.02 - 8.95 (m, 6H, Ar.-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.74 (2 CH<sub>3</sub>); 64.89 (2 OCH<sub>2</sub>); 71.20 (C-S); 120.67, 126.68, 133.56, 136.69, 146.58 und 149.34 (12 Ar.-C); 164.23 (2 C=O).

MS: m/e = 556 (M<sup>+</sup>).

|                                                                                       |      |         |        |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------|---------|--------|---------|
| C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (556.5) | Ber. | C 41.01 | H 2.90 | N 10.07 |
|                                                                                       | Gef. | C 40.88 | H 2.88 | N 10.20 |

4.4.3. 2-(2,4-Dinitrophenylthio)malonsäurediethylester (127b)

Darstellung analog 4.4.1., der Rückstand wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Diethylether), wobei das Ketenacetal 126b zu 127b hydrolysiert.

Ansatz: 2.4 g (10 mmol) 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid 123b, 2.2 g (10 mmol) TEA 92.

Ausb. 2.9 g (81 %) gelbe Kristalle. Schmp. 47°C aus Diethylether.

IR (KBr): 1745 und 1720 (C=O), 1580 (C=C), 1510 und 1345  $\text{cm}^{-1}$  (C-NO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.32 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.33 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4.88 (s, 1H, C-H); 7.75 - 9.15 (m, 3H, Ar.-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.98 (2 CH<sub>3</sub>); 53.15 (C-H); 63.43 (2 OCH<sub>2</sub>); 121.49, 127.56, 128.53, 143.15, 144.85 und 145.37 (6 Ar.-C); 165.03 (2 C=O).

MS: m/e = 358 (M<sup>+</sup>).

|                                                                        |                            |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> SN <sub>2</sub> (358.3) | Ber. C 43.57 H 3.94 N 7.82 |
|                                                                        | Gef. C 43.42 H 3.95 N 7.81 |

#### 4.4.4. 2-Benzoyl-3,3-diethoxy-acrylsäureethylester (138a)

Darstellung analog 4.4.1., anstelle der Kristallisation erfolgt Kugelrohrdestillation.

Ansatz: 1.4 g (10 mmol) Benzoylchlorid 137a.

Ausb. 1.9 g (65 %) leicht gelbliches Öl. Sdp. 131°C/0.1 Torr.

IR (100 %): 1715 und 1700 (C=O), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.29 (t, 6H, 2 zusammenfallende CH<sub>3</sub>); 3.98 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.18 (q, 4H, 2 zusammenfallende OCH<sub>2</sub>); 7.30 - 7.48 (m, 3H, Ar.-H, "meta" und "para"); 7.65 - 7.87 (m, 2H, Ar.-H, "ortho").

MS: m/e = 292 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> (292.3) | Ber. C 65.74 H 6.90 |
|                                                        | Gef. C 65.79 H 6.84 |

4.4.5. (1-Adamantylcarbonyl)malonsäurediethylester (139b)

Darstellung analog 4.4.1., die Reinigung erfolgt jedoch durch Kugelrohrdestillation sowie durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Laufmittel: n-Hexan/Diethylether = 2:1), wobei das Ketenacetal 138b zu 139b hydrolysiert.

Ansatz: 2.0 g (10 mmol) 1-Adamantancarbonsäurechlorid 137b.

Ausb. 1.9 g (59 %) blaßgelbes Öl. Sdp. 132°C/0.1 Torr.

IR (100 %): 1745, 1730 und 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.60 - 2.27 (m, 15 Adamantyl-H; 4.25 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4.93 (s, 1H, C-H).

MS: m/e = 322 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> (322.4) | Ber. C 67.06 H 8.13 |
|                                                        | Gef. C 67.14 H 7.67 |

4.4.6. 2-(3-Ethoxycarbonyl-2-naphthoyl)-3,3-diethoxy-acrylsäureethylester (135a)

Zu einer Suspension von 2.0 g (10 mmol) 2,3-Naphthalsäureanhydrid 133 in 50 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 30 ml desselben Lösungsmittels. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand mit Diethylether/Cyclohexan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert rasch im Tiefkühlfach. Ausb. 3.7 g (89 %) farblose Kristalle. Schmp. 71°C (aus Diethylether/Cyclohexan = 1:1).

IR (KBr): 1705, 1680 und 1635 (C=O), 1545 cm<sup>-1</sup> (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.95 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.22 (t, 6H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 1.34 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.02 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.24 (q, 4H, 2 zusammenfallende  $\text{OCH}_2$ ); 4.38 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.45 - 8.40 (m, 6H, Ar.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.83 und 14.08 ( $\text{CH}_3$ ); 14.59 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 60.21 und 61.28 (2  $\text{OCH}_2$ ); 68.44 (2 zusammenfallende  $\text{OCH}_2$ ); 96.07 ( $=\text{C}$ ); 126.71, 127.56, 128.20, 128.32, 128.59, 130.38, 132.51, 133.63, 140.27 (10 Ar.-C, 2 Signale fallen zusammen); 166.87, 167.38 und 172.82 ( $=\text{C-O}$  bzw. 2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 191.72 ( $\text{C=O}$ ).

MS:  $m/e$  = 414 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (414.5) | Ber. C 66.65 H 6.32 |
|                                                | Gef. C 66.32 H 5.50 |

#### 4.4.7. 3-Chlor-4,4-dicyan-2-(diethoxymethylen)-3-butensäure-ethylester (176a)

Darstellung analog 4.4.6., der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum gereinigt.

Ansatz: 1.5 g (10 mmol) 1,1-Dichlor-2,2-dicyanethylen 175a.

Ausb. 2.1 g (70 %) gelb-rötliche Flüssigkeit. Sdp.  $125^\circ\text{C}/0.05$  Torr.

IR (100 %): 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1700 ( $\text{C=O}$ ), 1545 und  $1525\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.45 (t, 6H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 4.23 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.43 (q, 4H, 2 zusammenfallende  $\text{OCH}_2$ ).

MS:  $m/e$  = 298 ( $\text{M}^+$ ).

$C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$  (298.5)      Ber. C 52.27 H 5.06 N 9.38  
Gef. C 51.92 H 5.10 N 9.06

4.4.8. (Z,E)-3-Chlor-4-cyan-4-methoxycarbonyl-2-(diethoxymethylen)-3-butensäureethylester (176b)

Darstellung analog 4.4.6.

Ansatz: 1.9 g (10 mmol) 3,3-Dichlor-2-cyan-acrylsäuremethylester 175b.

Ausb. 2.6 g (78 %) gelbes Öl. Sdp. 149°C/0.1 Torr, Isomerengemisch  $\approx$  3:1.

IR (100 %): 2220 (C $\equiv$ N), 1735 und 1700 (C=O), 1550 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26, 1.38 und 1.50 (3 überlagerte t's, 9H, CH<sub>3</sub>); 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>, 78 % Z bzw. E); 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>, 22 % Z bzw. E); 4.18 und 4.33 (2 überlagerte q's, 6H, OCH<sub>2</sub>).

MS: m/e = 331 (M<sup>+</sup>).

$C_{14}H_{18}O_6NCl$  (331.8)      Ber. C 50.69 H 5.47 N 4.22  
Gef. C 49.88 H 4.96 N 4.05

4.4.9. (5,5-Diethoxy-4-ethoxycarbonyl-2-ketenyliden-4-pentensäurechlorid (142)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 2.3 g (10 mmol) Benzal-malonsäurechlorid 141 in 50 ml wasserfreiem n-Hexan wird unter Stickstoffschutz eine Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 30 ml wasserfreiem n-Hexan getropft. Man läßt 1 h rühren, verdampft das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit Di-

ethylether/n-Hexan = 1:1 und erhält eine weiße, äußerst hydrolyseempfindliche Festsubstanz. Ausb. 2.0 g (53 %). Schmp. 53°C.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2140 ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ), 1750 und 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1560  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.52, 1.57 und 1.62 (3 t's, 9H,  $\text{CH}_3$ ); 4.22, 4.45 und 4.57 (3 überlagerte q's, 6H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.98 (s, 1H, C-H); 7.30 (s, 5H, Ar.-H).

MS:  $m/e$  = 380 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$  (380.8)

#### 4.4.10. 2,4-Bis(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-glutarsäurediethylester (144)

1.9 g (5 mmol) des nach Vorschrift 4.4.9. dargestellten  $\alpha$ -Acylketens 142 werden in 30 ml Diethylether unter Rühren gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 20 ml eines Ethanol/Wasser (5:1) Gemisches versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Das bei 120°C/0.05 Torr übergehende gelbe Öl wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ , Diethylether/n-Hexan = 1:1) gereinigt. Ausb. 1.5 g (73 %). Sdp. 122°C/0.05 Torr.

IR (100 %): 1730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , breit).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.02 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.23 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.95 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.12 (mc, 3H, C-H); 4.15 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.12 - 7.48 (m, 5H, Ar.-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.71 (2  $\text{CH}_3$ ); 13.89 (2  $\text{CH}_3$ ); 43.87 (C-Ph); 55.27 (2 C-H); 61.28 (2  $\text{OCH}_2$ ); 61.64 (2  $\text{OCH}_2$ ); 127.53, 127.95, 129.47, 137.30 (6 Ar.-C); 167.45 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 167.94 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ).

MS:  $m/e$  = 408 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (408.5) | Ber. C 61.75 H 6.91 |
|                                                | Gef. C 61.06 H 6.66 |

4.4.11. 1-Bis(ethoxycarbonyl)-3-bis(methoxycarbonyl)-2-phenylpropan (145)

Darstellung analog 4.4.10.

Ansatz: 1.9 g (5 mmol) des  $\alpha$ -Acylketens 142 werden mit 20 ml eines Methanol/Wasser (5:1) Gemisches versetzt.

Ausb. 1.3 g (68 %) blaßgelbes Öl. Sdp.  $117^\circ\text{C}/0.05$  Torr.

IR (100 %):  $1735\text{ cm}^{-1}$  (C=O, breit).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.98 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.22 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.48 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.33 - 4.17 (m, 3H, C-H, überlagert von 2  $\text{OCH}_3$  und 2  $\text{OCH}_2$ ); 3.93 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.15 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.27 (s, 5H, Ar.-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.62 (2  $\text{CH}_3$ ); 13.89 (2  $\text{CH}_3$ ); 44.02 (C-Ph); 52.27 und 52.60 ( $\text{OCH}_3$ ); 54.94 und 55.09 (C-H); 61.37 und 61.73 ( $\text{OCH}_2$ ); 127.68, 128.14, 129.14, 137.33 (6 Ar.-C); 167.21, 167.68, 168.27 und 168.38 (2  $\text{CO}_2\text{Me}$  bzw. 2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ).

MS:  $m/e$  = 380 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (380.4) | Ber. C 59.99 H 6.36 |
|                                                | Gef. C 60.83 H 6.71 |

#### 4.5. Dinukleophiles Verhalten

##### 4.5.1. Lactone variabler Ringgröße

##### 4.5.1.1. 1,3-Dihydro-3-oxo-2-isobenzofuranylid-malonsäure-diethylester (148f)

Unter Stickstoffschutz werden innerhalb 1 h 2.0 g (10 mmol) Phthalsäuredichlorid 146f in 40 ml wasserfreiem Toluol zu einer gerührten Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 40 ml wasserfreiem Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Das bei ca. 140°C übergehende Produkt kristallisiert im Kühlschrank. Umkristallisation aus Diethylether/n-Hexan (2:1) ergibt 2.3 g (79 %) weiße Prismen vom Schmp. 72°C.

IR (KBr): 1795 (C=O, Lacton), 1720 (C=O), 1635 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (t, 6H, 2 zusammenfallende CH<sub>3</sub>); 4.34 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.37 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 7.67 - 8.77 (m, 4H, Ar.-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.05 (2 zusammenfallende CH<sub>3</sub>); 63.00 (2 zusammenfallende OCH<sub>2</sub>); 109.69 (=C); 125.74, 125.95, 127.47, 132.99, 135.38, 135.78 (6 Ar.-C); 154.92 (=C-O); 162.77, 163.02 und 164.26 (2 CO<sub>2</sub>Et bzw. O-C=O).

MS: m/e = 290 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (290.3) | Ber. C 62.07 H 4.86 |
|                                                        | Gef. C 62.20 H 4.98 |

4.5.1.2. Tetrahydro-5-oxo-2-furanylidene-malonsäurediethyl-  
ester (148e)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 1.6 g (10 mmol) Bernsteinsäuredichlorid 146e.

Ausb. 1.8 g (74 %) farblose Würfel. Schmp. 68°C, Sublimation.

IR (KBr): 1820 (C=O, Lacton), 1720 und 1690 (C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.33 (t, 3H, CH<sub>3</sub>);  
2.58 - 3.63 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>, AA'BB'-System); 4.27 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>);  
4.32 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07 (2 zusammenfallende CH<sub>3</sub>); 25.45  
und 26.69 (CH<sub>2</sub>); 61.12 und 61.70 (OCH<sub>2</sub>); 106.54 (=C); 163.41,  
163.63, 166.08 und 172.42 (2 CO<sub>2</sub>Et, =C-O bzw. O-C=O).

MS (96 eV): m/e = 242 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (242.2) | Ber. C 54.54 H 5.83 |
|                                                        | Gef. C 54.82 H 5.49 |

4.5.1.3. 2,3,4,5-Tetrahydro-6-oxo-6H-2-pyranylidene-malon-  
säurediethylester (148g)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 1.7 g (10 mmol) Glutarsäuredichlorid 146g.

Ausb. 2.3 g (90 %) farblose Kristalle. Schmp. 64°C aus Diethyl-  
ether/n-Hexan (1:1).

IR (KBr): 1790 (C=O, Lacton), 1730 und 1710 (C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.33 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.00 (mc, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.70 (mc, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.17 (mc, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.22 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.33 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.08 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 17.29, 24.51 und 30.52 ( $\text{CH}_2$ ); 61.12 und 61.58 ( $\text{OCH}_2$ ); 110.42 ( $=\text{C}$ ); 163.69, 163.96, 164.41 und 165.05 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $=\text{C-O}$  bzw.  $\text{O-C=O}$ ).

MS:  $m/e$  = 256 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (256.3) | Ber. C 56.25 H 6.29 |
|                                                | Gef. C 56.58 H 6.14 |

4.5.1.4. 6-Oxo-1,4-dioxan-2-yliden-malonsäurediethyl-  
ester (148h)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 1.7 g (10 mmol) Diglykolsäuredichlorid 146h.

Ausb. 2.2 g (85 %) farbloses Öl. Sdp.  $123^\circ\text{C}/0.05$  Torr.

IR (100 %): 1800 ( $\text{C=O}$ , Lacton), 1730 und 1710 ( $\text{C=O}$ ),  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.29 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.35 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.23 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.36 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.42 (mc, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.88 (mc, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.98 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 61.67, 61.97, 62.31 und 65.86 ( $\text{OCH}_2$ ); 109.84 ( $=\text{C}$ ); 159.93, 161.59, 162.84 und 162.99 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $=\text{C-O}$  bzw.  $\text{O-C=O}$ ).

MS:  $m/e$  = 258 ( $\text{M}^+$ ).

$C_{11}H_{14}O_7$  (258.2)      Ber. C 51.16 H 5.47  
Gef. C 50.72 H 5.49

4.5.1.5. 7-Oxo-2-oxepanyliden-malonsäurediethylester (148i)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 1.8 g (10 mmol) Adipinsäuredichlorid 146i.

Ausb. 1.7 g (63 %) farbloses Öl. Sdp.  $141^{\circ}C/0.1$  Torr.

IR (100 %): 1770 (C=O, Lacton), 1720 (C=O),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t, 6H, 2 zusammenfallende  $CH_3$ );  
1.67 - 2.05 (m, 4H,  $CH_2$ ); 2.50 - 3.10 (m, 4H,  $CH_2$ ); 4.27 (q,  
4H, 2 zusammenfallende  $OCH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.05 (2 zusammenfallende  $CH_3$ ); 23.18,  
26.39, 30.91 und 33.52 ( $CH_2$ ); 61.52 und 61.73 ( $OCH_2$ ); 117.91  
(=C); 163.02, 163.60, 165.78 und 169.33 (2  $CO_2Et$ , =C-O bzw.  
O-C=O).

MS:  $m/e$  = 270 ( $M^+$ ).

$C_{13}H_{18}O_6$  (270.3)      Ber. C 57.77 H 6.71  
Gef. C 58.15 H 6.67

4.5.1.6. 2,7-Dihydro-7-oxo-3,4,5,6-dibenzo-2-oxepinylliden-  
malonsäurediethylester (148j)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 2.8 g (10 mmol) Diphensäuredichlorid 146j.

Ausb. 2.7 g (74 %) farblose Kristalle. Schmp.  $79^{\circ}C$  aus Diethyl-

ether/n-Hexan (1:1).

IR (KBr): 1745 (C=O, Lacton), 1720 und 1705 (C=O), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.02 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.35 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.02 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.35 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.63 (mc, 8H, Ar.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.56 und 13.98 ( $\text{CH}_3$ ); 61.52 und 61.97 ( $\text{OCH}_2$ ); 119.67 (=C); 128.04, 128.20, 128.71, 128.92, 129.02, 131.14, 131.86, 132.66, 133.38, 136.05 und 137.15 (12 Ar.-C, 2 Signale fallen zusammen); 157.83, 161.90, 162.41 und 164.50 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ , =C-O bzw. O-C=O).

MS:  $m/e$  = 366 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (366.4) | Ber. C 68.85 H 4.95 |
|                                                | Gef. C 69.10 H 4.90 |

4.5.1.7. 6-Ethoxy-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäureethylester (149b)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 1.7 g (10 mmol) Dimethylmalonsäuredichlorid 146b.

Ausb. 2.2 g (86 %) farblose Prismen. Schmp.  $43^\circ\text{C}$  aus Diethylether/n-Hexan (1:1).

IR (KBr): 1810 (C=O, Lacton), 1725 und 1670 (C=O), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.47 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.55 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 4.28 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.53 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.20 und 14.62 ( $\text{CH}_3$ ); 23.81 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 50.60 (quart.-C); 61.06 und 67.41 ( $\text{OCH}_2$ ); 92.49 ( $=\text{C}$ ); 162.84, 166.72 und 168.45 ( $=\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{Et}$  bzw.  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ); 189.01 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS:  $m/e$  = 256 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (256.3) | Ber. C 56.25 H 6.29 |
|                                                | Gef. C 56.12 H 6.53 |

4.5.1.8. 6-Ethoxy-3,4-dihydro-3,3-diethyl-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäureethylester (149c)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 2.0 g (10 mmol) Diethylmalonsäuredichlorid 146c.

Ausb. 1.9 g (67 %) farblose Flüssigkeit. Sdp.  $88^\circ\text{C}/0.05$  Torr.

IR (100 %): 1800 ( $\text{C}=\text{O}$ , Lacton), 1730 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1615\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.33 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.47 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.98 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.05 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.30 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.52 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.53 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 14.20 und 14.60 ( $\text{CH}_3$ ); 32.09 (2 zusammenfallende  $\text{CH}_2$ ); 61.16, 61.25 und 67.34 ( $\text{OCH}_2$  bzw. quart.-C); 95.83 ( $=\text{C}$ ); 162.74, 166.75 und 167.66 ( $=\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{Et}$  bzw.  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ); 188.92 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS:  $m/e$  = 285 ( $\text{M}^+ + 1$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (284.3) | Ber. C 59.15 H 7.09 |
|                                                | Gef. C 58.89 H 7.29 |

4.5.1.9. 7-Ethoxy-5,9-dioxo-6-oxaspiro[3,5]-non-7-en-8-carbonsäureethylester (149d)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 1.8 g (10 mmol) Cyclobutan-1,1-dicarbon säuredichlorid 146d.

Ausb. 1.9 g (71 %) farblose Kristalle. Schmp. 43°C aus Diethylether/n-Hexan (1:2).

IR (KBr): 1805 (C=O, Lacton), 1730 (C=O), 1615 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.47 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.80 - 2.97 (m, 6H, 3 CH<sub>2</sub>); 4.30 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.57 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.20, 14.59 und 15.44 (2 CH<sub>3</sub> bzw. CH<sub>2</sub>); 29.43 (2 zusammenfallende CH<sub>2</sub>); 52.81 (quart.-C); 61.10 und 67.41 (OCH<sub>2</sub>); 92.55 (=C); 162.87 und 167.03 (bei 167.03 fallen zwei Signale zufällig zusammen; =C-O, CO<sub>2</sub>Et bzw. O-C=O); 186.74 (C=O).

MS: m/e = 268 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (268.3) | Ber. C 58.21 H 6.01 |
|                                                        | Gef. C 57.97 H 6.08 |

4.5.1.10. 6-Ethoxy-3,4-dihydro-3-diphenylmethylen-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäureethylester (149k)

Darstellung analog 4.5.1.1.

Ansatz: 3.1 g (10 mmol) Diphenylmethylen-malonsäuredichlorid 146k.

Ausb. 2.1 g (54 %) gelbe Festsubstanz. Schmp. 134°C aus Diethylether.

IR (KBr): 1785 (C=O, Lacton), 1720 und 1660 (C=O), 1615  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.43 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.25 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.48 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 6.98 - 7.65 (m, 10H, Ar.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.14 und 14.68 ( $\text{CH}_3$ ); 61.31 und 66.83 ( $\text{OCH}_2$ ); 96.19 und 119.00 (=C); 127.56, 128.17, 130.38, 131.29, 131.50, 140.79, 141.97 (12 Ar.-C, mehrere Signale fallen zusammen); 157.71, 163.23 und 164.78 (2 =C bzw.  $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 176.15 und 178.97 (O-C=O bzw. C=O).

MS:  $m/e$  = 392 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (392.4) | Ber. C 70.40 H 5.14 |
|                                                | Gef. C 70.77 H 5.29 |

4.5.1.11. 2-Ethoxycarbonyl-4-methyl-4-methoxycarbonyl-3-oxo-valeriansäureethylester (163)

2.6 g (10 mmol) des nach Vorschrift 4.5.1.7. dargestellten Dihydropyrans 149b werden bei Raumtemp. in 30 ml Dichlormethan gelöst. Man tropft 30 ml wasserfreies Methanol langsam zu, läßt 4 h nachrühren und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 2.6 g (90 %) farblose Flüssigkeit. Sdp.  $83^\circ\text{C}/0.1$  Torr.

IR (100 %): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, breit).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.25 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.92 (s, 1H, C-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.65$  (2  $\text{CH}_3$ ); 21.57 (2  $\text{CH}_3$ ); 52.42 und 56.24 (quart.-C bzw. C-H); 60.91 ( $\text{OCH}_3$ ); 62.13 (2  $\text{OCH}_2$ ); 163.81 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 172.58 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 196.15 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS:  $m/e = 288$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |              |        |
|------------------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (288.3) | Ber. C 54.16 | H 6.99 |
|                                                | Gef. C 53.89 | H 6.55 |

#### 4.5.2. Umsetzung von TEA 92 mit Oxalylchlorid

##### 4.5.2.1. 3-Chlor-4-(ethoxycarbonyl)maleinsäureanhydrid (157)

Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.2 g (15 mmol) TEA 92 in 40 ml wasserfreiem Diethylether werden unter Stickstoffschutz innerhalb 30 min 1.3 ml (15 mmol) Oxalylchlorid 146a in 30 ml Diethylether getropft. Man entfernt das Kältebad und läßt 5 h bei Raumtemp. nachrühren. Das ausgefallene Produkt wird mit einer Nutsche abgesaugt und durch Sublimation im Ölpumpenvakuum oder Umkristallisieren mit Diethylether gereinigt. Ausb. 2.0 g (66 %) farblose Kristalle. Schmp.  $76^{\circ}\text{C}$  aus Diethylether.

IR (KBr): 1880 und 1810 ( $\text{C}=\text{O}$ , Anhydrid), 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.43$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.48 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.98$  ( $\text{CH}_3$ ); 63.40 ( $\text{OCH}_2$ ); 129.44 und 145.15 ( $=\text{C}$ ); 157.07, 157.56 und 158.33 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS:  $m/e = 204$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                   |                     |
|---------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Cl}$ (204.5) | Ber. C 41.18 H 2.95 |
|                                                   | Gef. C 41.20 H 3.05 |

##### 4.5.2.2. 1-Chlor-2-(ethoxycarbonyl)-4,5-dimethyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (159)

2.0 g (10 mmol) des nach Vorschrift 4.5.2.1. dargestellten Maleinsäureanhydrids 157 werden in 50 ml wasserfreiem Toluol

gelöst und unter Stickstoffschutz mit 1.0 g (12 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 158 versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß und läßt noch 1 h bei Raumtemp. reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit n-Hexan/Diethylether verrieben. Ausb. 2.5 g (87 %) farblose Kristalle. Schmp. 54°C aus n-Hexan/Diethylether (1:1).

IR (KBr): 1855 und 1785 (C=O, Anhydrid), 1745 cm<sup>-1</sup> (C=O).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.32 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.75 (s, 6H, 2 zusammenfallende CH<sub>3</sub>); 2.67 und 3.02 (d, 4H, 2 zusammenfallende AB-Systeme, J<sub>AB</sub> = 16 Hz); 4.33 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.86, 18.57 und 18.93 (CH<sub>3</sub>); 34.49 und 43.02 (CH<sub>2</sub>); 63.28, 63.49 und 66.25 (OCH<sub>2</sub>, C-Cl bzw. quart.-C); 126.01 und 129.07 (=C); 164.81, 167.27 und 168.84 (C=O).

MS: m/e = 286 (M<sup>+</sup>).

|                                                           |                     |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Cl (286.7) | Ber. C 54.46 H 5.27 |
|                                                           | Gef. C 54.21 H 5.37 |

#### 4.5.2.3. 2,3-Dihydro-5-ethoxy-4-ethoxycarbonyl-2-oxo-3-furanyliden-malonsäurediethylester (160)

Zu einer Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 50 ml wasserfreiem Toluol werden bei Raumtemp. 1.3 g (10 mmol) Oxalylchlorid 146a in 20 ml absolutem Toluol getropft. Man kocht 5 h unter Rückfluß, zieht das Toluol am Rotationsverdampfer ab und destilliert den Rückstand mit der Kugelrohrapparatur im Ölpumpenvakuum. Die bei ca. 140°C/0.1 Torr übergehende Fraktion wird in Diethylether aufgenommen. Ausb. 0.8 g (45 %)

weiße Festsubstanz. Schmp. 65°C aus Diethylether.

IR (KBr): 1820 (C=O, Lacton), 1750 und 1735 (C=O), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz/CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.327 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.356 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.367 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.402 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.305 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.314 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.354 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.560 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.50 (CH<sub>3</sub>); 13.65 (2 zusammenfallende CH<sub>3</sub>); 14.20 (CH<sub>3</sub>); 61.82, 61.95, 62.03 und 72.29 (OCH<sub>2</sub>); 99.56, 108.84 und 148.34 (=C); 160.07, 160.17, 162.02, 162.44 und 165.66 (=C bzw. 4 C=O).

MS: m/e = 356 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> (356.3) | Ber. C 53.93 H 5.66 |
|                                                        | Gef. C 53.91 H 5.74 |

#### 4.5.3. Enolester

##### 4.5.3.1. 3-Benzoyloxy-2-ethoxycarbonyl-zimtsäureethyl- ester (140a)

Darstellung analog 4.5.2.3.

Ansatz: 2.2 g (10 mmol) TEA 92 und 2.8 g (20 mmol) Benzoylchlorid 137a.

Ausb. 2.7 g (73 %) gelbe, viskose Flüssigkeit. Sdp. 140°C/0.05 Torr.

IR (100 %): 1735 (C=O, breit), 1620 cm<sup>-1</sup> (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10$  (t, 6H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 4.17 (q, 4H, 2 zusammenfallende  $\text{OCH}_2$ ); 7.25 - 7.68 (m, 8H, Ar.-H sowie "meta" und "para" Benzoyl-H); 8.01 - 8.18 (m, 2H, "ortho" Benzoyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.62$  und  $13.80$  ( $\text{CH}_3$ ); 61.37 und 61.64 ( $\text{OCH}_2$ ); 119.00 ( $=\text{C}$ ); 127.95, 128.47, 128.62, 128.68, 130.14, 130.99, 133.66 und 133.96 (12 Ar.-C); 162.38, 163.26 und 164.50 (2  $\text{CO}_2\text{Et}$  bzw.  $\text{O-C=O}$ ).

MS:  $m/e = 368$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                        |         |              |        |
|----------------------------------------|---------|--------------|--------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ | (368.1) | Ber. C 68.47 | H 5.47 |
|                                        |         | Gef. C 68.09 | H 5.36 |

#### 4.5.3.2. 3-Acetoxy-2-ethoxycarbonyl-crotonsäureethyl- ester (140c)

Darstellung analog 4.5.2.3.

Ansatz: 2.2 g (10 mmol) TEA 92 und 1.6 g (20 mmol) Acetylchlorid 137c.

Ausb. 1.3 g (53 %) farblose Flüssigkeit. Sdp.  $72^\circ\text{C}/0.1$  Torr.

IR (100 %): 1770 und 1730 ( $\text{C=O}$ ),  $1660\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t, 6H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.25 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.28 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.08$  (2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ); 19.32 und 20.78 (2  $\text{CH}_3$ ); 61.31 und 61.43 (2  $\text{OCH}_2$ ); 118.79 ( $=\text{C}$ ); 162.38, 163.23, 163.74 und 167.33 ( $=\text{C-O}$ , 2  $\text{CO}_2\text{Et}$  bzw.  $\text{O-C=O}$ ).

MS (96 eV):  $m/e = 244 (M^+)$ .

$C_{11}H_{16}O_6$  (244.2)      Ber. C 54.10 H 6.60  
                         Gef. C 54.23 H 6.54

#### 4.5.4.      Heterocumulene und Heterocyclen

##### 4.5.4.1.   Bis(ethoxycarbonyl)keten (166a)

4.0 g (18.5 mmol) TEA 92 in 50 ml wasserfreiem Toluol werden unter Stickstoffschutz bei  $-20^{\circ}C$  mit 10.4 ml (20 mmol) Phosgen 164a (20 proz. Lösung in Toluol) versetzt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Ausb. 2.3 g (67 %) farblose Flüssigkeit. Sdp.  $81^{\circ}C/0.1$  Torr.

IR (100 %): 2330 ( $CO_2$ ), 2142 ( $C=C=O$ ), 1760 und  $1730\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ).

IR (n-Hexan, kompensiert): 2158 ( $C=C=O$ ), 1780 und  $1755\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.30$  (t, 6H,  $CH_3$ ); 4.28 (q, 4H,  $OCH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.35$  (2  $CH_3$ ); 48.26 ( $=C$ ); 61.34 (2  $OCH_2$ ); 161.05 ( $O-C=O$ ); 184.59 ( $C=O$ ).

MS:  $m/e = 187 (M^+ + 1)$ .

$C_8H_{10}O_5$  (186.2)

4.5.4.2. 2-Methoxycarbonyl-malonsäurediethylester (169)

1.9 g (10 mmol) Bis(ethoxycarbonyl)keten 166a werden in 30 ml wasserfreiem Diethylether gelöst und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 10 ml wasserfreiem Methanol versetzt und gerührt, bis die Lösung Raumtemp. angenommen hat. Der überschüssige Alkohol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Ausb. 1.5 g (69 %) farblose Flüssigkeit. Sdp.  $119^{\circ}\text{C}/20$  Torr.

IR (100 %):  $1750\text{ cm}^{-1}$  (C=O, breit).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.30 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 1H, C-H).

MS (96 eV):  $m/e = 218$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$  (218.2)

4.5.4.3. 1-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-2,2-bis(ethoxycarbonyl)enolat (171) /146/

Zu 0.9 g (7.5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin 170 in 50 ml wasserfreiem Diethylether läßt man unter Rühren bei Raumtemp. 1.4 g (7.5 mmol) Bis(ethoxycarbonyl)keten 166a in 25 ml Ether tropfen. Sofort fiel ein blaßgelber Niederschlag aus, der nach 15 min abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb. 1.8 g (78 %). Schmp.  $110^{\circ}\text{C}$  aus Diethylether.

IR (KBr):  $1700$  (C=O),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.18 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.15 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 6.63 (AA'BB'-System, 2H,  $J_{\text{vic}} = 8\text{ Hz}$ ); 8.23 (AA'BB'-System, 2H,  $J_{\text{vic}} = 8\text{ Hz}$ ).

$C_{15}H_{20}N_2O_5$  (308.3)

4.5.4.4. Allentetracarbonsäure-tetraethylester (4) /146/

1.9 g (10 mmol) Bis(ethoxycarbonyl)keten 166a und 4.2 g (10 mmol) Bis(ethoxycarbonyl)methylen-triphenylphosphoran 172 werden in 80 ml wasserfreiem Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt im Vakuum ein und rührt den zurückgebliebenen goldgelben Brei mit 100 ml wasserfreiem Diethylether kräftig auf. Die unlöslichen Anteile (Triphenylphosphinoxid) werden unter Stickstoff abgesaugt und die etherische Lösung im Vakuum eingeengt. Das zurückgebliebene gelbe Öl wird destilliert. Ausb. 1.9 g (58 %) blaßgelbes Öl. Sdp.  $149^{\circ}C/0.1$  Torr.

IR (100 %):  $1950$  ( $C=C=C$ ),  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.31$  (t, 12H,  $CH_3$ ); 4.32 (q, 8H,  $OCH_2$ ).

$C_{15}H_{20}O_8$  (328.3)

4.5.4.5. 2,4-Bis(diethoxycarbonylvinylden)-1,3-dithietan (178)

Zu einer Lösung von 1.7 g (15 mmol) Thiophosgen 164b in 50 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren und Stickstoff 3.2 g (15 mmol) TEA 92 in 20 ml Benzol getropft. Man erhitzt 6 h unter Rückfluß und zieht anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Umkristallisation aus Diethylether/Methylenchlorid. Ausb. 2.1 g (69 %) weißer Feststoff. Schmp.  $180^{\circ}C$ .

IR (KBr): 1720, 1680 und 1655 (C=O),  $1500\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 4.35 (q, 8H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.23$  (4  $\text{CH}_3$ ); 61.82 (4  $\text{OCH}_2$ ); 112.10 (2 =C); 163.11 (4  $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 168.60 (2 =C-S).

MS:  $m/e = 404$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                          |      |         |        |
|----------------------------------------------------------|------|---------|--------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ (404.4) | Ber. | C 47.52 | H 4.98 |
|                                                          | Gef. | C 47.29 | H 4.78 |

4.5.4.6. Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat-1-oxid (187)

4.3 g (20 mmol) TEA 92 werden in 50 ml wasserfreiem Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren langsam 1.6 ml (2.6 g, 22 mmol) Thionylchlorid 164c in 25 ml absolutem Diethylether getropft. Innerhalb 1 h läßt man auf  $-60^\circ\text{C}$  erwärmen und fügt bei dieser Temperatur 6.8 ml (4.9 g, 60 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 15 ml wasserfreiem Diethylether hinzu. Man läßt die Lösung 5 h bei Raumtemp. rühren. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Diens wird das Substanzgemisch durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ , n-Hexan/Diethylether = 1:1) getrennt und die Komponenten durch Kugelrohrdestillation bzw. Umkristallisation gereinigt. Ausb. 2.4 g (42 %) blaßgelbe Flüssigkeit. Sdp.  $117^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ .

IR (100 %): 1730 (C=O),  $1050\text{ cm}^{-1}$  (S=O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.33 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.76 und 1.80 (2 ineinanderfallende s's, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.92

(q, AB-System,  $J_{AB} = 18 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.40 (q, AB-System,  $J_{AB} = 16 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.23 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.35 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.92$  und  $13.98$  ( $\text{CH}_3$ ); 19.26 und 20.32 ( $\text{CH}_3$ ); 28.15 und 51.57 ( $\text{CH}_2$ ); 62.55 und 63.07 ( $\text{OCH}_2$ ); 70.53 (quart.-C); 116.33 und 125.43 ( $=\text{C}$ ); 165.36 und 165.75 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS:  $m/e = 288$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                        |      |         |        |
|--------------------------------------------------------|------|---------|--------|
| $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (288.4) | Ber. | C 54.15 | H 6.99 |
|                                                        | Gef. | C 54.64 | H 6.69 |

#### 4.5.4.7. Tetraethyl-ethylentetracarboxylat (188)

Darstellung und Ansatz analog 4.5.4.6.

Ausb. 0.95 g (30 %) farblose Kristalle. Schmp.  $56^\circ\text{C}$  aus Diethylether.

IR (KBr):  $1735 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , breit).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 4.30 (q, 8H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.83$  (4  $\text{CH}_3$ ); 62.52 (4  $\text{OCH}_2$ ); 135.35 (2  $=\text{C}$ ); 162.29 (4  $\text{C}=\text{O}$ ).

MS:  $m/e = 271$  ( $\text{M}^+ - 45$ ).

|                                                |      |         |        |
|------------------------------------------------|------|---------|--------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (316.3) | Ber. | C 53.16 | H 6.37 |
|                                                | Gef. | C 52.75 | H 6.33 |

4.5.4.8. 2,5-Dihydro-3,4-dimethylthiophen-1,1-dioxid (189)

Darstellung und Ansatz analog 4.5.4.6.

Ausb. 0.25 g (17 %) farblose Würfel. Schmp. 135°C aus Diethylether.

IR (KBr): 1300 und 1110  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.77 (breites s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.68 (breites s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.56 (2  $\text{CH}_3$ ); 60.61 (2  $\text{CH}_2$ ); 125.50 (2 =C).

MS:  $m/e$  = 146 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                     |                     |
|-----------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (146.2) | Ber. C 49.29 H 6.89 |
|                                                     | Gef. C 49.30 H 6.70 |

4.5.4.9. Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat (190)

Darstellung und Ansatz analog 4.5.4.6.

Ausb. 1.1 g (20 %) blaßgelbe Flüssigkeit. Sdp. 97°C/0.1 Torr.

IR (100 %): 1725  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.73 (breites s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.70 (breites s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.10 (breites s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.25 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.89 (2  $\text{CH}_3$ ); 19.05 und 19.96 ( $\text{CH}_3$ ); 30.76 und 37.68 ( $\text{CH}_2$ ); 56.67 (quart.-C); 62.09 (2  $\text{OCH}_2$ );

122.83 und 125.31 (=C); 168.66 (2 C=O).

MS:  $m/e = 272 (M^+)$ .

|                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| $C_{13}H_{20}O_4S$ (272.4) | Ber. C 57.33 H 7.40 |
|                            | Gef. C 56.92 H 6.61 |

4.5.4.10. 2-Brom-1,1,2,2-tetraethoxycarbonyl-ethansulfen-  
säurebromid (194)

Zu einer auf  $-78^{\circ}C$  gekühlten Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 40 ml wasserfreiem Diethylether gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß 0.8 ml (1.3 g, 11 mmol) Thionylchlorid 164c in 20 ml desselben Lösungsmittels. Man läßt das Gemisch innerhalb 3 h auf  $0^{\circ}C$  erwärmen und tropft dann 2.4 g (15 mmol) Brom in 20 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff dazu. Nach weiteren 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Diethylether überschichtet. Ausb. 1.6 g (63 %) farblose Kristalle. Schmp.  $74^{\circ}C$  aus Diethylether/Essigsäureethylester (1:1).

IR (KBr):  $1765$  und  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.33$  (t, 12H,  $CH_3$ ); 4.33 (q, 8H,  $OCH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.65$  (4 paarweise zusammenfallende  $CH_3$ ); 62.76 (C-S); 64.37 (4 paarweise zusammenfallende  $OCH_2$ ); 74.08 (C-Br); 163.26 (2 C=O); 163.41 (2 C=O).

MS:  $m/e = 508 (M^+)$ .

|                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| $C_{14}H_{20}O_8SBr_2$ (508.2) | Ber. C 33.09 H 3.97 |
|                                | Gef. C 31.79 H 3.65 |

4.5.4.11. Tetraethyl-1,2,4,5-tetrathian-3,3,6,6-tetracarboxylat (199)

1.4 g (10 mmol) Dischwefeldichlorid 164d in 30 ml wasserfreiem Toluol werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 40 ml Toluol unter Feuchtigkeitsausschluß getropft. Innerhalb 2 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Man erhitzt weitere 2 h auf  $80^{\circ}\text{C}$ , entfernt das Lösungsmittel und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum (Sdp. ca.  $130^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr). Das Destillat wird mit Petrolether/Diethylether (2:1) aufgenommen. Ausb. 1.8 g (81 %) weiße Kristalle. Schmp.  $56^{\circ}\text{C}$ . Eine alternative Reinigung des destillierten gelben Öls durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, n-Hexan/Diethylether = 1:1) ist möglich.

IR (KBr):  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ );  $4.32$  (q, 8H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.65$  (4  $\text{CH}_3$ );  $63.52$  (4  $\text{OCH}_2$ );  $69.80$  (2 C-S);  $165.54$  (4 C=O).

MS:  $m/e = 444$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                          |                     |
|----------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_4$ (444.6) | Ber. C 37.83 H 4.53 |
|                                                          | Gef. C 37.86 H 4.74 |

4.5.4.12. Tetraethyl-1,3-dithietan-2,2,4,4-tetracarboxylat (202)

Darstellung analog 4.5.4.11. Umkristallisation aus n-Hexan.

Ansatz: 1.0 g (10 mmol) Schwefeldichlorid 164e, 2.2 g (10 mmol)

TEA 92.

Ausb. 1.1 g (58 %) weißer Feststoff. Schmp. 59°C.

IR (KBr): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 4.28 (q, 8H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.86 (4  $\text{CH}_3$ ); 63.58 (4  $\text{OCH}_2$ ); 63.95 (2 C-S); 167.14 (4 C=O).

MS:  $m/e$  = 380 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                          |                     |
|----------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ (380.4) | Ber. C 44.20 H 5.30 |
|                                                          | Gef. C 43.91 H 5.09 |

#### 4.6. Umsetzungen von TEA 92 mit Phenylpropionlsäurechlorid und Hexafluoraceton

##### 4.6.1. 3-Ethoxy-4,4-bis(ethoxycarbonyl)-1-phenylbuten-3-in-1 (136b)

Zu einer Lösung von 1.6 g (10 mmol) Phenylpropionlsäurechlorid 206 in 40 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Stickstoffschutz bei Raumtemp. 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 30 ml wasserfreiem Toluol. Man erhitzt 5 h unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Weiße Kristalle nach präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ , Petrolether/Diethylether = 1:1). Ausb. 2.1 g (66 %). Schmp. 41°C aus Diethylether/n-Hexan (1:1).

IR (KBr): 2220 (C=C), 1730 und 1675 (C=O), 1600, 1590 und 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.32 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.35 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.23 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.28 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.35 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.23 - 7.72 (m, 5H, Ar.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.14, 14.23 und 14.99 ( $\text{CH}_3$ ); 60.64, 61.10 und 66.62 ( $\text{OCH}_2$ ); 79.75, 103.14 und 113.00 (2 C bzw. =C); 120.79, 128.59, 130.20 und 132.11 (6 Ar.-C); 149.31 (=C-O); 163.74 und 164.69 (2 C=O).

MS:  $m/e$  = 316 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                |                     |
|------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (316.4) | Ber. C 68.34 H 6.37 |
|                                                | Gef. C 68.28 H 6.29 |

4.6.2. 3-Ethoxy-4,4-bis(ethoxycarbonyl)-1-phenyl-1-bis(trimethylsilyl)amino-1,3-butadien (214)

3.2 g (10 mmol) des nach 4.6.1. dargestellten Butenins 136b werden in 40 ml wasserfreiem Diethylether gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Stickstoffschutz mit einer Lösung von 2.2 g (12 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid 212 in 40 ml wasserfreiem Diethylether versetzt. Man läßt innerhalb 3 h auf Raumtemp. erwärmen, engt zur Hälfte ein, gibt 10 g Eis zur Lösung und rührt weitere 2 h. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase trocknet man über Magnesiumsulfat, zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und chromatographiert den Rückstand (Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ , n-Hexan/Diethylether = 1:1). Ausb. 1.5 g (31 %) blaßgelbe Kristalle. Schmp.  $76^\circ\text{C}$  aus n-Hexan.

IR (KBr): 1720 und 1705 (C=O); 1590, 1575 und  $1550\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.15 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.62 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.28 (t, 6H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_2$ ); 3.43 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.22 (q, 4H, 2 zusammenfallende  $\text{OCH}_2$ ); 6.33 (s, 1H, =C-H); 7.13 - 7.55 (m, 5H, Ar.-H).

MS:  $m/e$  = 477 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                            |              |        |        |
|------------------------------------------------------------|--------------|--------|--------|
| $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{NSi}_2$ (477.8) | Ber. C 60.34 | H 8.23 | N 2.93 |
|                                                            | Gef. C 60.45 | H 8.38 | N 3.00 |

#### 4.6.3. E-4-(Chlorphenyl)vinyliden-1-ethoxy-2-ethoxycarbonyl-3-oxo-cyclobuten-1 (207)

Bei  $-78^\circ\text{C}$  tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 2.2 g (10 mmol) TEA 92 in 50 ml wasserfreiem Diethylether 1.6 g (10 mmol) Phenylpropionlsäurechlorid 206 in 40 ml Diethylether. Innerhalb 6 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen, engt im Vakuum ein und pyrolysiert den Rückstand in der Kugelrohrapparatur (ca.  $150^\circ\text{C}/0.05$  Torr). Das Destillat wird mit Diethylether/Essigsäureethylester (5:1) versetzt. In der Kälte kristallisiert das Cyclobutenon 207 in Form feiner Nadeln, welche aus Diethylether mehrmals umkristallisiert werden. Ausb. 0.8 g (26 %) farblose Nadeln. Schmp.  $88^\circ\text{C}$ . Aus der Mutterlauge können analog 4.6.1. weitere 1.7 g (54 %) Butenin 136b gewonnen werden.

IR (KBr): 1795, 1770 und 1700 ( $\text{C=O}$ ), 1640, 1580 und  $1560\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.55 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.27 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 5.10 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.28 - 8.08 (m, 5H, Ar.-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.23 und 15.14 (2  $\text{CH}_3$ ); 60.91 und 74.82 (2  $\text{OCH}_2$ ); 123.80, 127.25, 128.10, 128.87, 130.35, 133.90 und 140.48 (6 Ar.-C bzw. 3 =C); 159.07 (=C-Cl); 176.76 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 184.71 (C=O).

MS:  $m/e$  = 306 ( $\text{M}^+$ ).

|                                                         |                     |
|---------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$ (306.7) | Ber. C 62.65 H 4.93 |
|                                                         | Gef. C 62.94 H 4.96 |

4.6.4. E-4-(Chlorphenyl)vinyliden-1-methoxy-2-ethoxycarbonyl-3-oxo-cyclobuten-1 (219)

1.5 g (5 mmol) des nach 4.6.3. dargestellten Methylen-cyclobutenons 207 werden in 50 ml wasserfreiem Diethylether gelöst und langsam mit 15 ml wasserfreiem Methanol versetzt. Man läßt 14 h bei Raumtemp. rühren und entfernt Lösungsmittel und überschüssigen Alkohol im Vakuum. Ausb. 1.3 g (89 %) farblose Prismen. Schmp.  $102^\circ\text{C}$  aus Diethylether.

IR (KBr): 1800, 1770 und 1705 (C=O), 1640, 1590 und  $1565\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.35 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.27 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.65 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.22 - 8.07 (m, 5H, Ar.-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.05 ( $\text{CH}_3$ ); 60.88 und 64.80 ( $\text{OCH}_2$  bzw.  $\text{OCH}_3$ ); 124.01, 127.22, 127.95, 128.68, 130.26, 133.60 und 139.82 (6 Ar.-C bzw. 3 =C); 158.90 (=C-Cl); 176.49 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 185.56 (C=O).

MS:  $m/e$  = 292.

$C_{15}H_{13}O_4Cl$  (292.7)      Ber. C 61.55 H 4.48  
Gef. C 61.20 H 4.39

#### 4.6.5.      Hydrolyse des Cyclobutenons

1.5 g (5 mmol) des nach 4.6.3. dargestellten Methylencyclobutenons 207 werden in Methylenchlorid gelöst, mit 20 ml Wasser versetzt und bei Raumtemp. 14 h gerührt. Man trennt die organische Phase ab, verdampft das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand (Kieselgel 60  $F_{254}$ , Petrol-ether/Diethylether = 1:1).

##### 4.6.5.1.      2-Ethoxy-4-oxo-6-phenyl-4H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (223)

Darstellung und Ansatz analog 4.6.5.

Ausb. 0.2 g (14 %) weiße Festsubstanz. Schmp.  $94^{\circ}C$  aus Diethylether/n-Hexan (1:1).

IR (KBr): 1745 (C=O, breit), 1640, 1550 und  $1540\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.35 (t, 3H,  $CH_3$ ); 1.47 (t, 3H,  $CH_3$ ); 4.30 (q, 2H,  $OCH_2$ ); 4.37 (q, 2H,  $OCH_2$ ); 6.60 (s, 1H, =C-H); 7.32 - 7.98 (m, 5H, Ar.-H).

MS:  $m/e$  = 288 ( $M^+$ ).

$C_{16}H_{16}O_5$  (288.3)      Ber. C 66.66 H 5.59  
Gef. C 66.56 H 5.64

4.6.5.2. 4-Ethoxy-2-oxo-6-phenyl-2H-pyran-5-carbonsäure-  
ethylester (224)

Darstellung und Ansatz analog 4.6.5.

Ausb. 1.0 g (69 %) farblose Würfel. Schmp. 79°C aus Diethyl-  
ether.

IR (KBr): 1730 (C=O, breit), 1640, 1580 und 1560 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.43 (t, 3H, CH<sub>3</sub>);  
4.10 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.22 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 5.55 (s, 1H, =C-H);  
7.27 - 7.77 (m, 5H, Ar.-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.74 und 13.89 (CH<sub>3</sub>); 62.03 und 65.59  
(2 OCH<sub>2</sub>); 88.64 (=CH, Zuordnung durch <sup>1</sup>H-off resonance  
<sup>13</sup>C-NMR); 109.34 (=C); 127.77, 128.53 und 131.17 (6 Ar.-C,  
2 Signale fallen zusammen); 160.06, 162.53, 164.20 und 167.30  
(2 =C bzw. 2 C=O).

MS: m/e = 288 (M<sup>+</sup>).

|                                                        |              |        |
|--------------------------------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (288.3) | Ber. C 66.66 | H 5.59 |
|                                                        | Gef. C 66.40 | H 5.53 |

4.6.6. 4,4-Bis(trifluormethyl)-2,2-diethoxy-3-diethoxy-  
methylen-oxetan (227)

In eine auf -78°C gekühlte Suspension von 2.2 g (10 mmol)  
TEA 92 in 40 ml wasserfreiem Toluol werden unter Rühren und  
Feuchtigkeitsausschluß 1.7 g (10 mmol) Hexafluoraceton 225  
eingeleitet. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Das  
Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand einer Mikro-  
destillation unterworfen. Ausb. 2.4 g (63 %) farblose Flüs-  
sigkeit. Sdp. 47°C/0.01 Torr.

IR (100 %):  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $1.40$  (t, 6H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ );  $3.83$  (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ );  $4.02$  (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ );  $4.18$  (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.47$  und  $14.65$  ( $\text{CH}_3$ );  $15.02$  (2  $\text{CH}_3$ );  $57.94$  (quart.-C);  $59.97$  (2  $\text{OCH}_2$ );  $64.10$  und  $66.34$  ( $\text{OCH}_2$ );  $81.51$  (=C);  $119.55$  ( $\text{C}(\text{O})_3$ );  $122.68$  (q, 2  $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{FC}} = 286.1\text{ Hz}$ );  $157.05$  (=C-O).

MS:  $m/e = 382$  ( $\text{M}^+$ ).

|                                                  |         |      |         |        |
|--------------------------------------------------|---------|------|---------|--------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{F}_6$ | (382.3) | Ber. | C 43.98 | H 5.27 |
|                                                  |         | Gef. | C 44.35 | H 5.07 |

## 5. Röntgenstrukturen <sup>\*1)</sup>

Alle Verbindungen lagen in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von  $1^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3  $\text{grad}\cdot\text{min}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$  wurde die angegebene Anzahl beobachteter Reflexe  $hkl$  ( $F > 3\sigma(F)$ ) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Alle Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

<sup>\*1)</sup> durchgeführt von Herrn Prof. Dr. H.G. v. SCHNERING und Herrn Dr. K. PETERS, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.

5.1. Röntgenstrukturanalyse von 6-Ethoxy-3,4-dihydro-  
3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäure-  
ethylester (149b)

|                                                                                          |                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Kristallgröße [mm]                                                                       | 0.85 x 2.5 x 0.85                      |
| Anzahl gemessener<br>Intensitäten                                                        | 5098                                   |
| Anzahl beobachteter<br>Reflexe $F > 3\sigma(F)$                                          | 4705                                   |
| Anzahl der Strukturfaktoren<br>deren Phasenbeziehungen zur<br>Strukturaufklärung führten | 478                                    |
| $R_{\text{aniso}}$                                                                       | 0.060                                  |
| Summenformel                                                                             | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ |
| Kristallklasse                                                                           | triklin                                |
| Raumgruppe (Nr.)                                                                         | $P\bar{1}$ (2)                         |
| Gitterkonstanten                                                                         |                                        |
| a, b, c [pm]                                                                             | 1061.6(2), 1312.2(3), 995.8(2)         |
| $\alpha, \beta, \gamma$ [°]                                                              | 93.00(1), 95.83(1), 105.00(1)          |
| (Standardabweichungen)                                                                   |                                        |
| Moleküle/Elementarzelle                                                                  | 4                                      |
| $d_{\text{ber.}} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$                                        | 1.281                                  |

Atombezeichnung Abb. 25

Bindungslängen [pm] Tab. 4

Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] Tab. 5

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und  
isotrope Temperaturkoeffi- Tab. 6  
zienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]

Anisotrope Temperaturkoeffi- Tab. 7  
zienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]

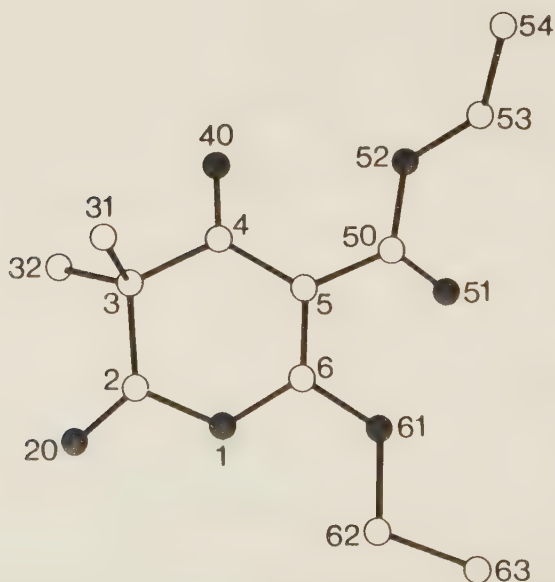


Abb. 25: Molekülstruktur von 149b mit der Benennung der Atome (Sauerstoffatome voll; Kohlenstoffatome leer).

|             |          |             |          |
|-------------|----------|-------------|----------|
| O(1)-C(2)   | 140.6(3) | O(1)-C(6)   | 135.5(3) |
| C(2)-C(3)   | 151.1(4) | C(2)-O(20)  | 118.4(3) |
| C(3)-C(4)   | 153.0(3) | C(3)-C(31)  | 155.4(4) |
| C(3)-C(32)  | 152.8(4) | C(4)-C(5)   | 144.8(3) |
| C(4)-O(40)  | 121.7(3) | C(5)-C(6)   | 135.0(3) |
| C(5)-C(50)  | 148.4(3) | C(6)-O(61)  | 131.2(3) |
| C(50)-O(51) | 119.7(3) | C(50)-O(52) | 135.2(3) |
| O(52)-C(53) | 146.0(3) | C(53)-C(54) | 144.0(5) |
| O(61)-C(62) | 145.7(3) | C(62)-C(63) | 147.7(5) |
| O(1)-C(2)   | 140.5(3) | O(1)-C(6)   | 135.4(3) |
| C(2)-C(3)   | 150.1(3) | C(2)-O(20)  | 118.6(3) |
| C(3)-C(4)   | 153.4(4) | C(3)-C(31)  | 155.0(4) |
| C(3)-C(32)  | 151.6(4) | C(4)-C(5)   | 144.6(3) |
| C(4)-O(40)  | 122.3(3) | C(5)-C(6)   | 135.4(3) |
| C(5)-C(50)  | 148.5(3) | C(6)-O(61)  | 131.4(3) |
| C(50)-O(51) | 119.5(3) | C(50)-O(52) | 134.0(3) |
| O(52)-C(53) | 145.9(4) | C(53)-C(54) | 146.7(4) |
| O(61)-C(62) | 146.0(4) | C(62)-C(63) | 146.3(5) |

Tab. 4: Bindungslängen [pm] von 149b.

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(2)-O(1)-C(6)    | 121.4(2) | O(1)-C(2)-C(3)    | 117.3(2) |
| O(1)-C(2)-O(20)   | 115.3(2) | C(3)-C(2)-O(20)   | 127.1(2) |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 113.8(2) | C(2)-C(3)-C(31)   | 105.3(2) |
| C(4)-C(3)-C(31)   | 105.4(2) | C(2)-C(3)-C(32)   | 109.7(2) |
| C(4)-C(3)-C(32)   | 111.2(2) | C(31)-C(3)-C(32)  | 111.3(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)    | 116.8(2) | C(3)-C(4)-O(40)   | 119.7(2) |
| C(5)-C(4)-O(40)   | 123.4(2) | C(4)-C(5)-C(6)    | 120.0(2) |
| C(4)-C(5)-C(50)   | 120.7(2) | C(6)-C(5)-C(50)   | 119.1(2) |
| O(1)-C(6)-C(5)    | 124.7(2) | O(1)-C(6)-O(61)   | 113.0(2) |
| C(5)-C(6)-O(61)   | 122.4(2) | C(5)-C(50)-O(51)  | 125.7(2) |
| C(5)-C(50)-O(52)  | 111.4(2) | O(51)-C(50)-O(52) | 122.9(2) |
| C(50)-O(52)-C(53) | 117.0(2) | O(52)-C(53)-C(54) | 109.8(3) |
| C(6)-O(61)-C(62)  | 120.9(2) | O(61)-C(62)-C(63) | 107.2(2) |
| C(2)-O(1)-C(6)    | 120.7(2) | O(1)-C(2)-C(3)    | 117.6(2) |
| O(1)-C(2)-O(20)   | 115.5(2) | C(3)-C(2)-O(20)   | 126.6(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 114.2(2) | C(2)-C(3)-C(31)   | 104.9(2) |
| C(4)-C(3)-C(31)   | 106.0(2) | C(2)-C(3)-C(32)   | 108.7(2) |
| C(4)-C(3)-C(32)   | 110.9(2) | C(31)-C(3)-C(32)  | 111.9(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)    | 117.6(2) | C(3)-C(4)-O(40)   | 118.9(2) |
| C(5)-C(4)-O(40)   | 123.4(2) | C(4)-C(5)-C(6)    | 119.3(2) |
| C(4)-C(5)-C(50)   | 121.0(2) | C(6)-C(5)-C(50)   | 119.1(2) |
| O(1)-C(6)-C(5)    | 125.3(2) | O(1)-C(6)-O(61)   | 112.7(2) |
| C(5)-C(6)-O(61)   | 122.1(2) | C(5)-C(50)-O(51)  | 125.0(2) |
| C(5)-C(50)-O(52)  | 112.1(2) | O(51)-C(50)-O(52) | 122.9(2) |
| C(50)-O(52)-C(53) | 115.5(2) | O(52)-C(53)-C(54) | 107.9(3) |
| C(6)-O(61)-C(62)  | 121.4(2) | O(61)-C(62)-C(63) | 107.3(3) |

Tab. 5: Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] von 149b.

|       | x        | y        | z        | U       |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| O(1)  | 2896(1)  | 3278(1)  | 13559(2) | 56(1)*  |
| C(2)  | 3084(2)  | 2470(2)  | 14367(3) | 55(1)*  |
| C(3)  | 4444(2)  | 2302(2)  | 14551(3) | 56(1)*  |
| C(4)  | 5542(2)  | 3300(2)  | 14435(2) | 53(1)*  |
| C(5)  | 5199(2)  | 4096(2)  | 13627(2) | 50(1)*  |
| C(6)  | 3926(2)  | 4048(2)  | 13256(2) | 51(1)*  |
| O(20) | 2121(2)  | 1944(1)  | 14744(2) | 70(1)*  |
| C(31) | 4484(3)  | 1525(2)  | 13334(3) | 78(1)*  |
| C(32) | 4659(3)  | 1829(2)  | 15899(3) | 79(1)*  |
| O(40) | 6650(2)  | 3373(2)  | 14966(2) | 75(1)*  |
| C(50) | 6229(2)  | 5026(2)  | 13311(2) | 53(1)*  |
| O(51) | 6233(2)  | 5934(1)  | 13523(2) | 66(1)*  |
| O(52) | 7164(2)  | 4726(1)  | 12687(2) | 76(1)*  |
| C(53) | 8310(3)  | 5562(3)  | 12452(4) | 87(1)*  |
| C(54) | 9235(3)  | 5824(3)  | 13660(4) | 116(2)* |
| O(61) | 3563(2)  | 4758(1)  | 12541(2) | 63(1)*  |
| C(62) | 2178(2)  | 4710(2)  | 12213(3) | 74(1)*  |
| C(63) | 2113(3)  | 5651(3)  | 11488(4) | 90(1)*  |
| O(1)  | -741(2)  | 390(1)   | 2766(2)  | 59(1)*  |
| C(2)  | -1757(2) | 857(2)   | 2377(3)  | 58(1)*  |
| C(3)  | -1430(2) | 1816(2)  | 1589(3)  | 57(1)*  |
| C(4)  | -270(2)  | 1877(2)  | 768(3)   | 54(1)*  |
| C(5)  | 636(2)   | 1261(2)  | 1164(2)  | 47(1)*  |
| C(6)  | 336(2)   | 552(2)   | 2100(2)  | 49(1)*  |
| O(20) | -2762(2) | 500(2)   | 2815(2)  | 84(1)*  |
| C(31) | -984(3)  | 2768(2)  | 2676(4)  | 89(1)*  |
| C(32) | -2651(3) | 1854(3)  | 680(4)   | 88(1)*  |
| O(40) | -128(2)  | 2467(2)  | -148(2)  | 80(1)*  |
| C(50) | 1790(2)  | 1281(2)  | 430(2)   | 51(1)*  |
| O(51) | 2070(2)  | 516(1)   | -15(2)   | 76(1)*  |
| O(52) | 2520(2)  | 2270(1)  | 343(2)   | 67(1)*  |
| C(53) | 3541(3)  | 2372(2)  | -557(3)  | 82(1)*  |
| C(54) | 4448(3)  | 3430(3)  | -258(3)  | 93(1)*  |
| O(61) | 1103(2)  | -50(1)   | 2475(2)  | 63(1)*  |
| C(62) | 739(3)   | -841(2)  | 3444(3)  | 85(1)*  |
| C(63) | 1773(3)  | -1394(3) | 3589(4)  | 95(1)*  |

|        | x     | y     | z     | U   |
|--------|-------|-------|-------|-----|
| H(31a) | 5317  | 1367  | 13392 | 74  |
| H(31b) | 4346  | 1846  | 12497 | 74  |
| H(31c) | 3797  | 882   | 13331 | 74  |
| H(32a) | 5520  | 1718  | 16013 | 76  |
| H(32b) | 4011  | 1170  | 15913 | 76  |
| H(32c) | 4582  | 2313  | 16630 | 76  |
| H(53a) | 8720  | 5317  | 11724 | 88  |
| H(53b) | 8037  | 6175  | 12205 | 88  |
| H(54a) | 9986  | 6386  | 13523 | 105 |
| H(54b) | 9529  | 5215  | 13908 | 105 |
| H(54c) | 8827  | 6054  | 14404 | 105 |
| H(62a) | 1742  | 4081  | 11656 | 72  |
| H(62b) | 1776  | 4720  | 13040 | 72  |
| H(63a) | 1215  | 5643  | 11250 | 87  |
| H(63b) | 2549  | 5654  | 10697 | 87  |
| H(63c) | 2545  | 6284  | 12078 | 87  |
| H(31d) | -769  | 3419  | 2262  | 79  |
| H(31e) | -214  | 2706  | 3252  | 79  |
| H(31f) | -1671 | 2765  | 3242  | 79  |
| H(32d) | -2462 | 2459  | 159   | 84  |
| H(32e) | -3347 | 1882  | 1206  | 84  |
| H(32f) | -2934 | 1219  | 55    | 84  |
| H(53c) | 4015  | 1847  | -388  | 81  |
| H(53d) | 3163  | 2287  | -1474 | 81  |
| H(54d) | 5129  | 3520  | -837  | 88  |
| H(54e) | 4838  | 3512  | 675   | 88  |
| H(54f) | 3977  | 3955  | -398  | 88  |
| H(62c) | 675   | -494  | 4305  | 84  |
| H(62d) | -86   | -1328 | 3118  | 84  |
| H(63d) | 1555  | -1917 | 4235  | 91  |
| H(63e) | 2592  | -893  | 3927  | 91  |
| H(63f) | 1833  | -1726 | 2739  | 91  |

Tab. 6: Atomkoordinaten x, y, z [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten U [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 149b.

|       | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O(1)  | 42(1)    | 55(1)    | 70(1)    | 17(1)    | 14(1)    | 8(1)     |
| C(2)  | 53(1)    | 49(1)    | 63(1)    | 5(1)     | 15(1)    | 11(1)    |
| C(3)  | 51(1)    | 50(1)    | 70(2)    | 13(1)    | 19(1)    | 15(1)    |
| C(4)  | 46(1)    | 56(1)    | 59(1)    | 10(1)    | 14(1)    | 13(1)    |
| C(5)  | 43(1)    | 50(1)    | 57(1)    | 10(1)    | 15(1)    | 9(1)     |
| C(6)  | 47(1)    | 51(1)    | 56(1)    | 8(1)     | 16(1)    | 10(1)    |
| O(20) | 55(1)    | 61(1)    | 94(1)    | 20(1)    | 30(1)    | 6(1)     |
| C(31) | 65(2)    | 63(2)    | 107(2)   | -3(2)    | 29(2)    | 15(1)    |
| C(32) | 72(2)    | 83(2)    | 92(2)    | 40(2)    | 25(2)    | 26(1)    |
| O(40) | 51(1)    | 82(1)    | 93(1)    | 25(1)    | 3(1)     | 17(1)    |
| C(50) | 45(1)    | 57(1)    | 57(1)    | 10(1)    | 13(1)    | 10(1)    |
| O(51) | 65(1)    | 53(1)    | 81(1)    | 11(1)    | 23(1)    | 11(1)    |
| O(52) | 55(1)    | 70(1)    | 105(1)   | 10(1)    | 37(1)    | 10(1)    |
| C(53) | 59(2)    | 84(2)    | 119(3)   | 17(2)    | 35(2)    | 11(1)    |
| C(54) | 75(2)    | 106(3)   | 152(4)   | -19(2)   | 16(2)    | 2(2)     |
| O(61) | 46(1)    | 65(1)    | 80(1)    | 27(1)    | 14(1)    | 15(1)    |
| C(62) | 47(1)    | 86(2)    | 93(2)    | 29(2)    | 11(1)    | 21(1)    |
| C(63) | 69(2)    | 103(2)   | 109(2)   | 40(2)    | 16(2)    | 37(2)    |
| O(1)  | 56(1)    | 62(1)    | 67(1)    | 25(1)    | 26(1)    | 20(1)    |
| C(2)  | 56(1)    | 54(1)    | 70(2)    | 13(1)    | 26(1)    | 19(1)    |
| C(3)  | 52(1)    | 50(1)    | 78(2)    | 18(1)    | 24(1)    | 19(1)    |
| C(4)  | 51(1)    | 50(1)    | 64(1)    | 17(1)    | 17(1)    | 13(1)    |
| C(5)  | 43(1)    | 45(1)    | 54(1)    | 10(1)    | 14(1)    | 9(1)     |
| C(6)  | 46(1)    | 49(1)    | 54(1)    | 9(1)     | 12(1)    | 12(1)    |
| O(20) | 67(1)    | 83(1)    | 120(2)   | 42(1)    | 56(1)    | 30(1)    |
| C(31) | 95(2)    | 62(2)    | 120(3)   | 5(2)     | 55(2)    | 21(2)    |
| C(32) | 63(2)    | 100(2)   | 117(3)   | 49(2)    | 28(2)    | 35(2)    |
| O(40) | 74(1)    | 89(1)    | 93(1)    | 50(1)    | 34(1)    | 34(1)    |
| C(50) | 45(1)    | 54(1)    | 53(1)    | 7(1)     | 11(1)    | 10(1)    |
| O(51) | 64(1)    | 63(1)    | 103(1)   | -7(1)    | 34(1)    | 12(1)    |
| O(52) | 65(1)    | 57(1)    | 84(1)    | 15(1)    | 42(1)    | 8(1)     |
| C(53) | 75(2)    | 85(2)    | 91(2)    | 17(2)    | 50(2)    | 12(2)    |
| C(54) | 68(2)    | 123(3)   | 77(2)    | 26(2)    | 29(2)    | -7(2)    |
| O(61) | 57(1)    | 64(1)    | 77(1)    | 28(1)    | 19(1)    | 25(1)    |
| C(62) | 95(2)    | 86(2)    | 92(2)    | 50(2)    | 34(2)    | 43(2)    |
| C(63) | 99(2)    | 80(2)    | 116(3)   | 42(2)    | 9(2)     | 34(2)    |

Tab. 7: Anisotrope Temperaturkoeffizienten  $U$  [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]  
von 149b.

5.2. Röntgenstrukturanalyse von E-4-(Chlorphenyl)vinyliden-  
1-methoxy-2-ethoxycarbonyl-3-oxo-cyclobuten-1 (219)

|                                                                                          |                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Kristallgröße [mm]                                                                       | 0.6 x 0.6 x 0.2                                 |
| Anzahl gemessener<br>Intensitäten                                                        | 2857                                            |
| Anzahl beobachteter<br>Reflexe $F > 3\sigma(F)$                                          | 2384                                            |
| Anzahl der Strukturfaktoren<br>deren Phasenbeziehungen zur<br>Strukturaufklärung führten | 414                                             |
| $R_{\text{aniso}}$                                                                       | 0.044                                           |
| Summenformel                                                                             | $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$ |
| Kristallklasse                                                                           | triklin                                         |
| Raumgruppe (Nr.)                                                                         | $P\bar{1}$ (2)                                  |
| Gitterkonstanten                                                                         |                                                 |
| a, b, c [pm]                                                                             | 834.0(5), 1194.7(8), 739.4(5)                   |
| $\alpha, \beta, \gamma$ [°]                                                              | 103.54(6), 93.28(6), 75.01(5)                   |
| (Standardabweichungen)                                                                   |                                                 |
| Moleküle/Elementarzelle                                                                  | 2                                               |
| $d_{\text{ber.}} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$                                        | 1.405                                           |

Atombezeichnung Abb. 26

Bindungslängen [pm] Tab. 8

Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] Tab. 9

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und  
isotrope Temperaturkoeffi- Tab. 10  
zienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]

Anisotrope Temperaturkoeffi- Tab. 11  
zienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]

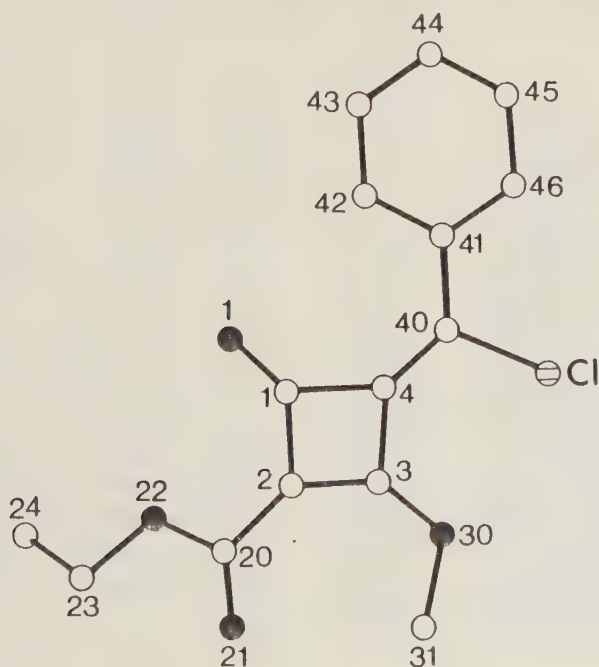


Abb. 26: Molekülstruktur von 219 mit der Benennung der Atome (Sauerstoffatome voll; Kohlenstoffatome leer; Chloratom schraffiert).

|             |          |             |          |
|-------------|----------|-------------|----------|
| C1-C(40)    | 174.7(2) | O(1)-C(1)   | 120.3(3) |
| C(1)-C(2)   | 147.3(3) | C(1)-C(4)   | 153.9(3) |
| C(2)-C(3)   | 138.6(3) | C(2)-C(20)  | 146.7(3) |
| C(3)-C(4)   | 147.8(3) | C(3)-O(30)  | 130.3(3) |
| C(4)-C(40)  | 134.3(2) | C(20)-O(21) | 120.1(3) |
| C(20)-O(22) | 133.5(3) | O(22)-C(23) | 145.8(2) |
| C(23)-C(24) | 147.6(4) | O(30)-C(31) | 145.1(2) |
| C(40)-C(41) | 147.3(3) | C(41)-C(42) | 139.1(3) |
| C(41)-C(46) | 139.5(3) | C(42)-C(43) | 138.5(3) |
| C(43)-C(44) | 137.6(3) | C(44)-C(45) | 137.2(4) |
| C(45)-C(46) | 138.8(3) |             |          |

Tab. 8: Bindungslängen [pm] von 219.

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-C(1)-C(2)    | 135.0(2) | O(1)-C(1)-C(4)    | 135.6(2) |
| C(2)-C(1)-C(4)    | 89.4(2)  | C(1)-C(2)-C(3)    | 90.5(1)  |
| C(1)-C(2)-C(20)   | 131.8(2) | C(3)-C(2)-C(20)   | 137.6(2) |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 95.4(2)  | C(2)-C(3)-O(30)   | 138.3(2) |
| C(4)-C(3)-O(30)   | 126.3(2) | C(1)-C(4)-C(3)    | 84.6(1)  |
| C(1)-C(4)-C(40)   | 140.7(2) | C(3)-C(4)-C(40)   | 134.7(2) |
| C(2)-C(20)-O(21)  | 126.2(2) | C(2)-C(20)-O(22)  | 109.5(2) |
| O(21)-C(20)-O(22) | 124.3(2) | C(20)-O(22)-C(23) | 117.1(2) |
| O(22)-C(23)-C(24) | 108.0(2) | C(3)-O(30)-C(31)  | 118.3(2) |
| C1-C(40)-C(4)     | 115.8(2) | C1-C(40)-C(41)    | 115.9(1) |
| C(4)-C(40)-C(41)  | 128.3(2) | C(40)-C(41)-C(42) | 120.3(2) |
| C(40)-C(41)-C(46) | 121.8(2) | C(42)-C(41)-C(46) | 117.9(2) |
| C(41)-C(42)-C(43) | 120.9(2) | C(42)-C(43)-C(44) | 120.6(2) |
| C(43)-C(44)-C(45) | 119.2(2) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.8(2) |
| C(41)-C(46)-C(45) | 120.5(2) |                   |          |

Tab. 9: Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] von 219.

|       | x       | y        | z        | U      |
|-------|---------|----------|----------|--------|
| C1    | 5860(1) | 11670(1) | 3957(1)  | 64(1)* |
| O(1)  | 3521(2) | 8185(1)  | 778(2)   | 66(1)* |
| C(1)  | 4766(3) | 8457(2)  | 1407(3)  | 49(1)* |
| C(2)  | 6495(2) | 7800(2)  | 1623(3)  | 47(1)* |
| C(3)  | 6903(2) | 8853(2)  | 2480(3)  | 45(1)* |
| C(4)  | 5218(3) | 9625(2)  | 2368(3)  | 45(1)* |
| C(20) | 7325(3) | 6527(2)  | 1136(3)  | 53(1)* |
| O(21) | 8526(2) | 6032(1)  | 1882(3)  | 83(1)* |
| O(22) | 6503(2) | 5977(1)  | -245(2)  | 59(1)* |
| C(23) | 7168(3) | 4700(2)  | -930(4)  | 73(1)* |
| C(24) | 6510(4) | 4359(2)  | -2819(4) | 91(1)* |
| O(30) | 8213(2) | 9202(1)  | 3163(2)  | 56(1)* |
| C(31) | 9786(3) | 8315(2)  | 3068(3)  | 65(1)* |
| C(40) | 4524(3) | 10798(2) | 2907(3)  | 44(1)* |
| C(41) | 2780(3) | 11442(2) | 2730(3)  | 46(1)* |
| C(42) | 1591(3) | 10818(2) | 2072(3)  | 58(1)* |
| C(43) | -52(3)  | 11412(2) | 1891(3)  | 65(1)* |
| C(44) | -538(3) | 12636(2) | 2335(3)  | 66(1)* |
| C(45) | 620(3)  | 13265(2) | 2983(4)  | 72(1)* |
| C(46) | 2267(3) | 12683(2) | 3191(3)  | 61(1)* |

|        | x     | y     | z     | U   |
|--------|-------|-------|-------|-----|
| H(23a) | 8384  | 4491  | -937  | 83  |
| H(23b) | 6849  | 4260  | -94   | 83  |
| H(24a) | 6899  | 3518  | -3362 | 104 |
| H(24b) | 6838  | 4790  | -3639 | 104 |
| H(24c) | 5303  | 4559  | -2796 | 104 |
| H(31a) | 10668 | 8674  | 3619  | 76  |
| H(31b) | 10091 | 7909  | 1798  | 76  |
| H(31c) | 9722  | 7719  | 3744  | 76  |
| H(42)  | 1918  | 9950  | 1741  | 69  |
| H(43)  | -879  | 10956 | 1438  | 74  |
| H(44)  | -1694 | 13056 | 2188  | 77  |
| H(45)  | 273   | 14131 | 3282  | 85  |
| H(46)  | 3076  | 13148 | 3656  | 73  |

Tab. 10: Atomkoordinaten x, y, z [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten U [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 219.

|       | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C1    | 60(1)           | 55(1)           | 72(1)           | -4(1)           | -1(1)           | -24(1)          |
| O(1)  | 54(1)           | 50(1)           | 85(1)           | 0(1)            | -18(1)          | -12(1)          |
| C(1)  | 51(1)           | 44(1)           | 47(1)           | 5(1)            | -4(1)           | -11(1)          |
| C(2)  | 46(1)           | 47(1)           | 44(1)           | 7(1)            | 1(1)            | -8(1)           |
| C(3)  | 45(1)           | 51(1)           | 38(1)           | 8(1)            | 1(1)            | -12(1)          |
| C(4)  | 47(1)           | 47(1)           | 39(1)           | 8(1)            | -2(1)           | -13(1)          |
| C(20) | 50(1)           | 50(1)           | 55(1)           | 8(1)            | 0(1)            | -8(1)           |
| O(21) | 74(1)           | 60(1)           | 94(1)           | 7(1)            | -26(1)          | 4(1)            |
| O(22) | 56(1)           | 43(1)           | 69(1)           | 0(1)            | -4(1)           | -7(1)           |
| C(23) | 67(2)           | 42(1)           | 96(2)           | -3(1)           | 0(1)            | -5(1)           |
| C(24) | 112(2)          | 63(2)           | 86(2)           | -11(1)          | 1(2)            | -27(2)          |
| O(30) | 44(1)           | 60(1)           | 61(1)           | 7(1)            | -4(1)           | -15(1)          |
| C(31) | 44(1)           | 76(1)           | 70(2)           | 14(1)           | -2(1)           | -8(1)           |
| C(40) | 50(1)           | 46(1)           | 38(1)           | 6(1)            | 1(1)            | -17(1)          |
| C(41) | 53(1)           | 44(1)           | 38(1)           | 7(1)            | 2(1)            | -10(1)          |
| C(42) | 53(1)           | 47(1)           | 65(1)           | 4(1)            | -4(1)           | -8(1)           |
| C(43) | 56(1)           | 63(1)           | 68(2)           | 6(1)            | -7(1)           | -11(1)          |
| C(44) | 60(1)           | 66(1)           | 61(2)           | 17(1)           | -2(1)           | 3(1)            |
| C(45) | 77(2)           | 47(1)           | 85(2)           | 18(1)           | 5(1)            | 2(1)            |
| C(46) | 66(2)           | 45(1)           | 70(2)           | 10(1)           | 3(1)            | -11(1)          |

Tab. 11: Anisotrope Temperaturkoeffizienten U [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 219.

5.3. Röntgenstrukturanalyse von 4-Ethoxy-2-oxo-6-phenyl-  
2H-pyran-5-carbonsäureethylester (224)

|                                                                                          |                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Kristallgröße [mm]                                                                       | 0.7 x 1.3 x 0.15                       |
| Anzahl gemessener<br>Intensitäten                                                        | 3257                                   |
| Anzahl beobachteter<br>Reflexe $F > 3\sigma(F)$                                          | 2121                                   |
| Anzahl der Strukturfaktoren<br>deren Phasenbeziehungen zur<br>Strukturaufklärung führten | 414                                    |
| $R_{\text{aniso}}$                                                                       | 0.057                                  |
| Summenformel                                                                             | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ |
| Kristallklasse                                                                           | monoklin                               |
| Raumgruppe (Nr.)                                                                         | $P2_1/c$ (14)                          |
| Gitterkonstanten                                                                         |                                        |
| a, b, c [pm]                                                                             | 1118.3(9), 1701.6(14), 830.5(8)        |
| $\beta$ [°]                                                                              | 110.13(6)                              |
| (Standardabweichungen)                                                                   |                                        |
| Moleküle/Elementarzelle                                                                  | 4                                      |
| $d_{\text{ber.}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]                                    | 1.290                                  |

Atombezeichnung Abb. 27

Bindungslängen [pm] Tab. 12

Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] Tab. 13

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und  
isotrope Temperaturkoeffi- Tab. 14  
zienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]

Anisotrope Temperaturkoeffi-  
zienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] Tab. 15

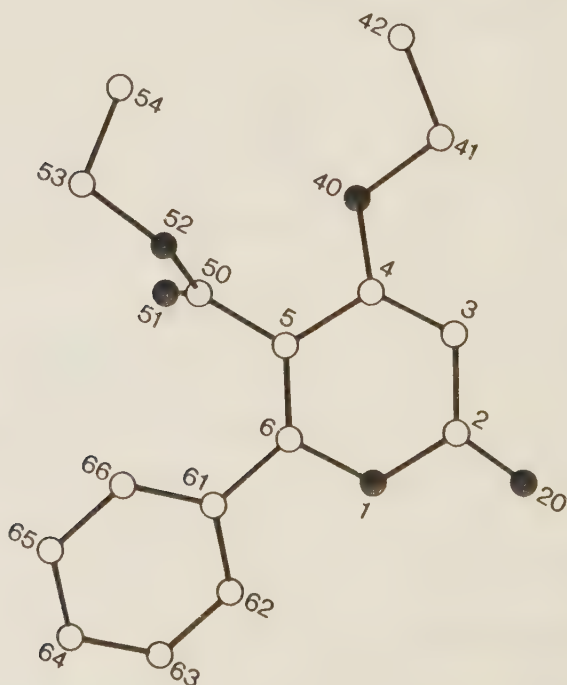


Abb. 27: Molekülstruktur von 224 mit der Benennung der  
Atome (Sauerstoffatome voll; Kohlenstoffatome leer).

|             |          |             |          |
|-------------|----------|-------------|----------|
| O(1)-C(2)   | 139.7(3) | O(1)-C(6)   | 136.0(3) |
| C(2)-C(3)   | 142.3(5) | C(2)-O(20)  | 120.1(3) |
| C(3)-C(4)   | 134.0(4) | C(4)-C(5)   | 143.8(4) |
| C(4)-O(40)  | 133.7(4) | C(5)-C(6)   | 134.7(4) |
| C(5)-C(50)  | 148.8(3) | C(6)-C(61)  | 146.3(4) |
| O(40)-C(41) | 143.5(4) | C(41)-C(42) | 147.9(5) |
| C(50)-O(51) | 119.2(3) | C(50)-O(52) | 132.9(3) |
| O(52)-C(53) | 146.2(3) | C(53)-C(54) | 142.6(6) |
| C(61)-C(62) | 139.2(3) | C(61)-C(66) | 139.9(3) |
| C(62)-C(63) | 137.3(4) | C(63)-C(64) | 137.5(4) |
| C(64)-C(65) | 137.8(4) | C(65)-C(66) | 136.5(4) |

Tab. 12: Bindungslängen [pm] von 224.

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(2)-O(1)-C(6)    | 122.9(2) | O(1)-C(2)-C(3)    | 116.6(2) |
| O(1)-C(2)-O(20)   | 114.8(3) | C(3)-C(2)-O(20)   | 128.6(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 120.2(3) | C(3)-C(4)-C(5)    | 121.0(3) |
| C(3)-C(4)-O(40)   | 125.6(3) | C(5)-C(4)-O(40)   | 113.4(2) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 118.7(2) | C(4)-C(5)-C(50)   | 118.0(2) |
| C(6)-C(5)-C(50)   | 122.7(2) | O(1)-C(6)-C(5)    | 120.2(2) |
| O(1)-C(6)-C(61)   | 111.3(2) | C(5)-C(6)-C(61)   | 128.5(2) |
| C(4)-O(40)-C(41)  | 119.6(2) | O(40)-C(41)-C(42) | 107.7(2) |
| C(5)-C(50)-O(51)  | 123.5(2) | C(5)-C(50)-O(52)  | 111.3(2) |
| O(51)-C(50)-O(52) | 125.3(2) | C(50)-O(52)-C(53) | 116.4(2) |
| O(52)-C(53)-C(54) | 109.5(3) | C(6)-C(61)-C(62)  | 120.3(2) |
| C(6)-C(61)-C(66)  | 121.9(2) | C(62)-C(61)-C(66) | 117.8(2) |
| C(61)-C(62)-C(63) | 120.9(2) | C(62)-C(63)-C(64) | 120.5(2) |
| C(63)-C(64)-C(65) | 119.3(3) | C(64)-C(65)-C(66) | 120.8(2) |
| C(61)-C(66)-C(65) | 120.7(2) |                   |          |

Tab. 13: Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] von 224.

|       | x        | y        | z       | U       |
|-------|----------|----------|---------|---------|
| O(1)  | 2376(2)  | -169(1)  | 8102(2) | 75(1)*  |
| C(2)  | 1893(3)  | -823(2)  | 8693(4) | 82(1)*  |
| C(3)  | 568(3)   | -812(2)  | 8443(3) | 77(1)*  |
| C(4)  | -138(3)  | -181(2)  | 7749(3) | 66(1)*  |
| C(5)  | 428(2)   | 506(1)   | 7301(3) | 60(1)*  |
| C(6)  | 1667(2)  | 482(1)   | 7459(3) | 60(1)*  |
| O(20) | 2666(2)  | -1320(1) | 9365(3) | 114(1)* |
| O(40) | -1383(2) | -100(1)  | 7470(2) | 78(1)*  |
| C(41) | -2067(3) | -729(2)  | 7913(3) | 83(1)*  |
| C(42) | -3425(3) | -501(2)  | 7355(5) | 113(2)* |
| C(50) | -334(2)  | 1242(1)  | 6916(3) | 63(1)*  |
| O(51) | -188(2)  | 1768(1)  | 7913(2) | 86(1)*  |
| O(52) | -1191(2) | 1229(1)  | 5341(2) | 75(1)*  |
| C(53) | -2111(3) | 1874(2)  | 4890(4) | 98(2)*  |
| C(54) | -3264(4) | 1627(3)  | 5109(8) | 187(3)* |
| C(61) | 2439(2)  | 1099(1)  | 7071(3) | 61(1)*  |
| C(62) | 3753(3)  | 1113(2)  | 7905(3) | 73(1)*  |
| C(63) | 4488(3)  | 1689(2)  | 7556(4) | 81(1)*  |
| C(64) | 3938(3)  | 2268(2)  | 6379(4) | 81(1)*  |
| C(65) | 2640(3)  | 2258(2)  | 5532(3) | 76(1)*  |
| C(66) | 1898(2)  | 1687(1)  | 5862(3) | 67(1)*  |

|        | x     | y     | z    | U   |
|--------|-------|-------|------|-----|
| H(3)   | 167   | -1275 | 8778 | 91  |
| H(41a) | -1969 | -1235 | 7354 | 97  |
| H(41b) | -1736 | -850  | 9152 | 97  |
| H(42a) | -3950 | -897  | 7605 | 122 |
| H(42b) | -3738 | -405  | 6131 | 122 |
| H(42c) | -3504 | -20   | 7929 | 122 |
| H(53a) | -2282 | 2041  | 3685 | 112 |
| H(53b) | -1745 | 2346  | 5581 | 112 |
| H(54a) | -3884 | 2046  | 4856 | 174 |
| H(54b) | -3067 | 1487  | 6323 | 174 |
| H(54c) | -3604 | 1183  | 4427 | 174 |
| H(62)  | 4166  | 700   | 8756 | 87  |

|       |      |      |      |    |
|-------|------|------|------|----|
| H(63) | 5407 | 1692 | 8155 | 95 |
| H(64) | 4465 | 2682 | 6128 | 99 |
| H(65) | 2235 | 2671 | 4710 | 92 |
| H(66) | 980  | 1681 | 5244 | 81 |

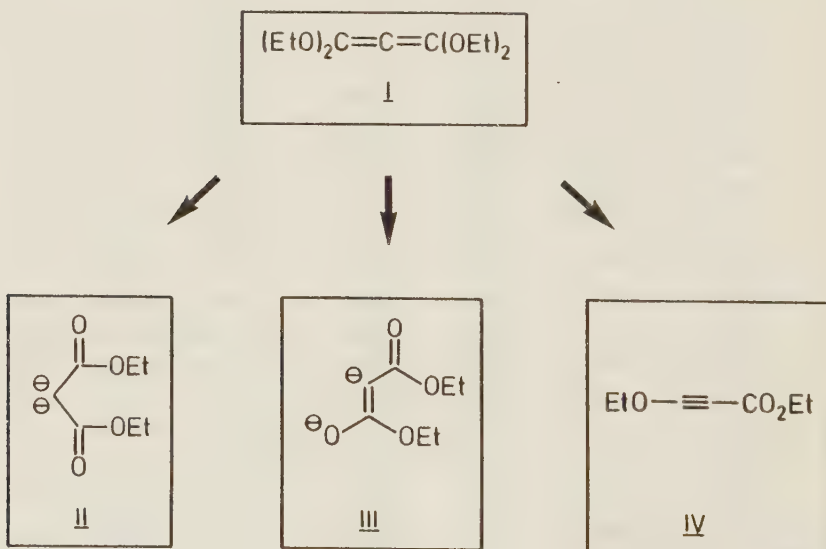
Tab. 14: Atomkoordinaten  $x, y, z$  [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten  $U$  [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 224.

|       | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O(1)  | 73(1)    | 67(1)    | 73(1)    | 0(1)     | 12(1)    | 9(1)     |
| C(2)  | 96(2)    | 58(1)    | 77(2)    | 3(1)     | 12(2)    | 3(2)     |
| C(3)  | 86(2)    | 69(2)    | 69(2)    | 2(1)     | 19(2)    | -7(2)    |
| C(4)  | 73(2)    | 67(2)    | 53(1)    | -9(1)    | 16(1)    | -2(1)    |
| C(5)  | 64(2)    | 62(1)    | 49(1)    | -5(1)    | 13(1)    | -1(1)    |
| C(6)  | 69(2)    | 58(1)    | 47(1)    | -3(1)    | 10(1)    | 7(1)     |
| O(20) | 106(2)   | 73(1)    | 134(2)   | 23(1)    | 5(1)     | 16(1)    |
| O(40) | 77(1)    | 80(1)    | 77(1)    | -3(1)    | 27(1)    | -11(1)   |
| C(41) | 101(2)   | 83(2)    | 68(2)    | -10(1)   | 32(2)    | -28(2)   |
| C(42) | 93(2)    | 129(3)   | 116(3)   | -0(2)    | 38(2)    | -34(2)   |
| C(50) | 61(2)    | 66(2)    | 63(2)    | -3(1)    | 23(1)    | -2(1)    |
| O(51) | 94(1)    | 80(1)    | 81(1)    | -22(1)   | 27(1)    | 5(1)     |
| O(52) | 69(1)    | 76(1)    | 72(1)    | -0(1)    | 13(1)    | 14(1)    |
| C(53) | 92(2)    | 88(2)    | 106(2)   | 16(2)    | 21(2)    | 32(2)    |
| C(54) | 89(3)    | 159(4)   | 330(7)   | 93(4)    | 95(4)    | 53(3)    |
| C(61) | 60(2)    | 66(2)    | 54(1)    | -7(1)    | 18(1)    | 5(1)     |
| C(62) | 65(2)    | 79(2)    | 70(2)    | 0(1)     | 18(1)    | 10(1)    |
| C(63) | 60(2)    | 90(2)    | 89(2)    | -6(2)    | 20(2)    | 1(2)     |
| C(64) | 77(2)    | 84(2)    | 86(2)    | 0(2)     | 35(2)    | -3(2)    |
| C(65) | 79(2)    | 82(2)    | 68(2)    | 7(1)     | 26(2)    | 5(2)     |
| C(66) | 64(2)    | 77(2)    | 59(2)    | 0(1)     | 19(1)    | 5(1)     |

Tab. 15: Anisotrope Temperaturkoeffizienten  $U$  [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 224.

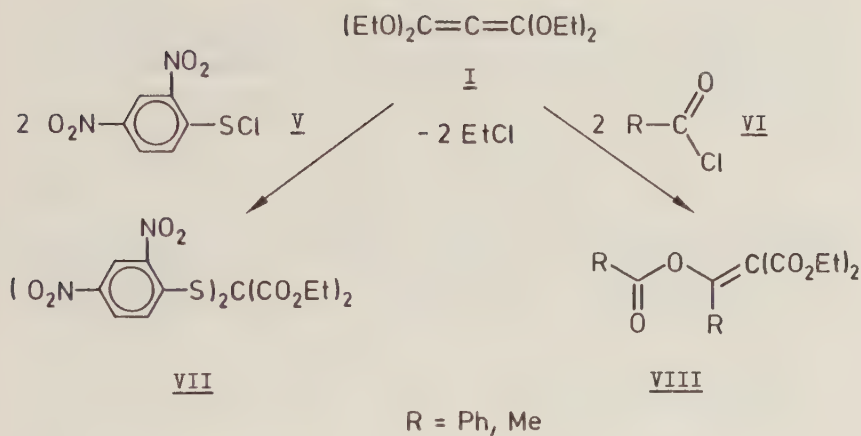
## 6. Zusammenfassung

Das gut zugängliche Tetraethoxyallen (TEA) I kann präparativ als Synthon des Malonester-1,1- II und Malonester-1,3-dianions III bzw. des Donor/Akzeptor-substituierten Acetylens IV eingesetzt werden.

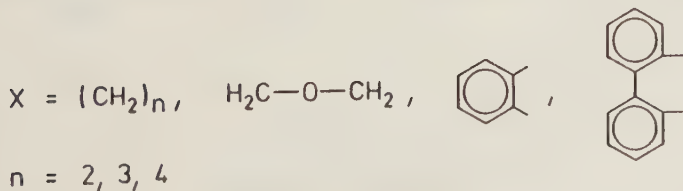
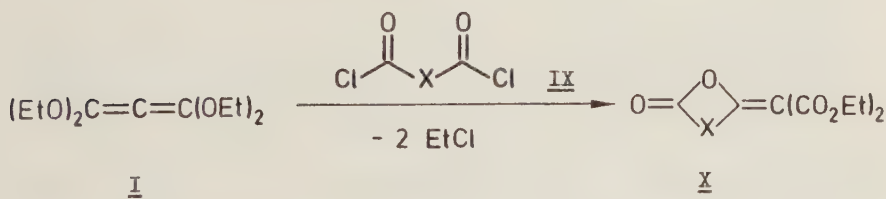


### A. TEA als Synthon des Malonester-1,1-dianions

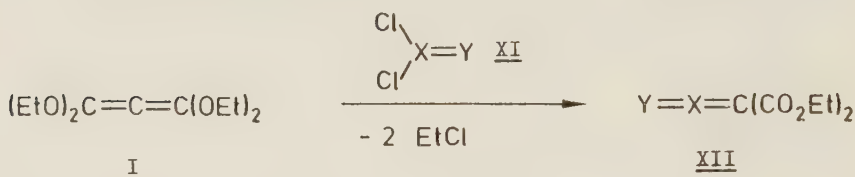
Die Umsetzung von TEA I mit 2,4-Dinitrobenzolsulfensäurechlorid V bzw. Carbonsäurechloriden VI (Molverhältnis I:V bzw. VI = 1:2) liefert die "Diacylierungsprodukte" VII und VIII.



Bernsteinsäuredichlorid und "höhergliedrige" Dicarbonsäuredichloride IX bilden mit TEA I Lactone X variabler Ringgröße.

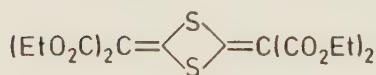


Mit ausgewählten geminalen Dichlorverbindungen XI reagiert TEA I glatt zu Heteroallen XII.

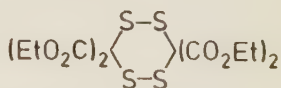


|   | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| X | C | C | S | S | S |
| Y | O | S | O | S | — |

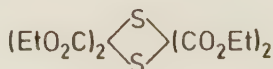
Das Thioketen XIIb, das Thiosulfin XIIId und das Thioketon XIIe dimerisieren spontan und man isoliert das Desaurin XIII, das Tetrathian XIV und das 1,3-Dithietan XV.



XIII



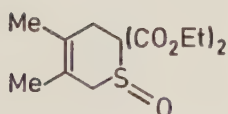
XIV



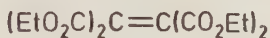
XV

Das Sulfin XIIc läßt sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in einer DIELS-ALDER-Reaktion als 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-1-oxid XVI abfangen. Daneben entstehen beträchtliche Mengen an Tetraethyl-ethylentetracarboxylat XVII, 2,5-Dihydro-thiophen-1,1-dioxid XVIII und 3,6-Dihydro-2H-thiopyran XIX.

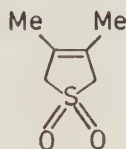
Mit der Abfangreaktion von XIIc konkurriert offensichtlich die Dimerisierung von XIIc zu dem 1,2-Dithietan-1,1-dioxid XX. Durch Abspaltung von Schwefeldioxid entsteht aus XX intermediär das Thiiran XXI, das schließlich spontan Schwefel eliminiert und das Olefin XVII liefert. Massenspektroskopisch sind sowohl XX als auch XXI nachweisbar. Ferner gelingt es, das Thiiran XXI mit Brom in Form des Sulfenylbromids XXII abzufangen.



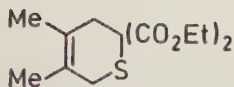
XVI



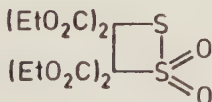
XVII



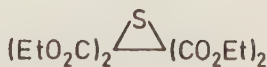
XVIII



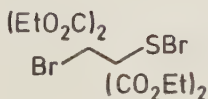
XIX



XX

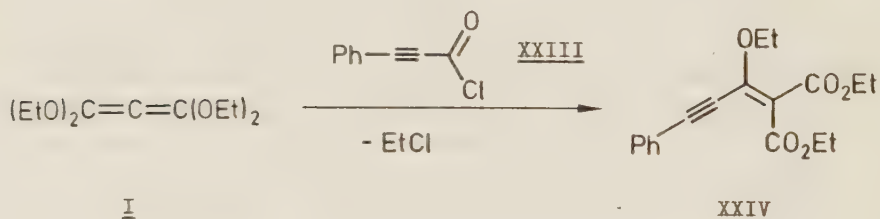


XXI

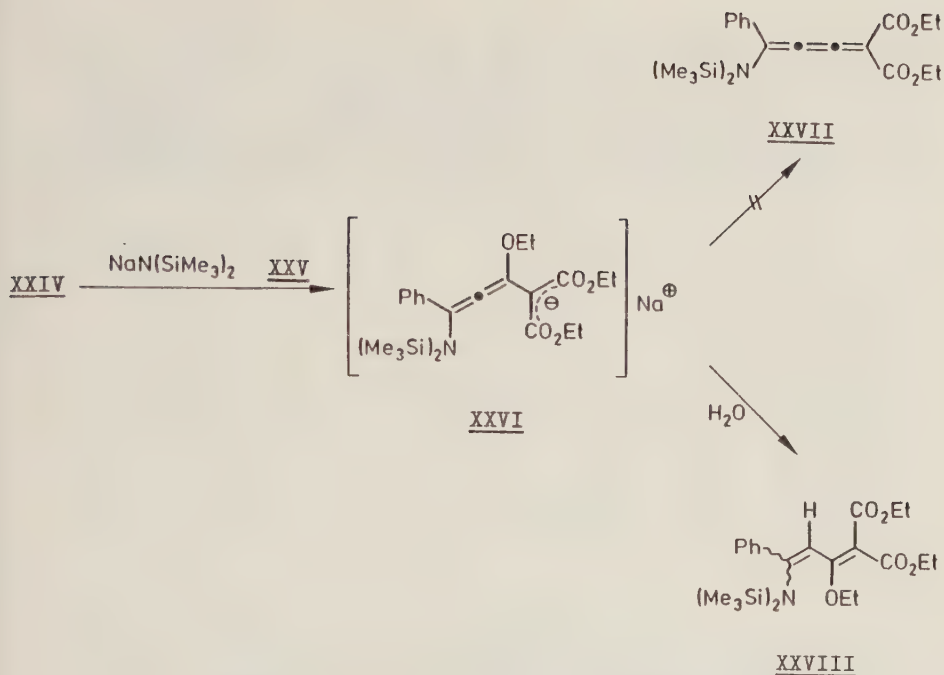


XXII

TEA I reagiert mit Phenylpropioisäurechlorid XXIII formal ebenfalls als Malonester-1,1-dianion II (vgl. dazu auch Abschnitt C) und man erhält das Butenin XXIV.

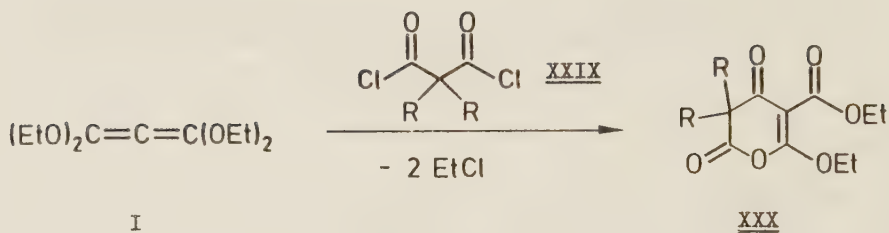


Unsere Versuche, das Butenin XXIV mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid XXV in das korrespondierende Butatrien XXVII zu überführen, waren bisher erfolglos. Das primär entstehende Anion XXVI spaltet kein Ethylat ab. Hydrolyse von XXVI ergibt das 1,3-Butadien XXVIII.



#### B. TEA als Synthon des Malonester-1,3-dianions

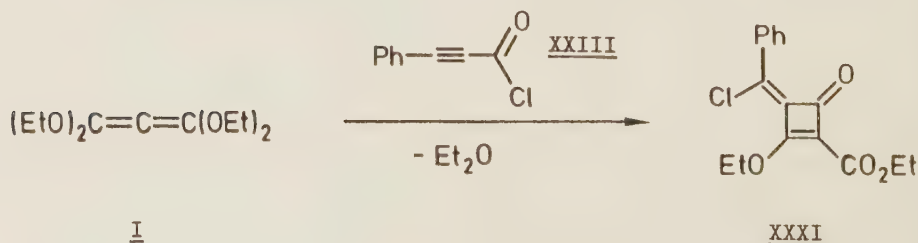
Die Umsetzung von TEA I mit disubstituierten Malonylchloriden XXIX liefert in guten Ausbeuten die 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2H-pyrane XXX. Von XXXa liegt eine Röntgenstruktur vor.



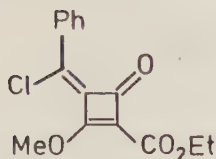
|   | a  | b  | c                               | d                 |
|---|----|----|---------------------------------|-------------------|
| R | Me | Et |                                 |                   |
| R | Me | Et | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | =CPh <sub>2</sub> |

### C. TEA als Synthon des Ethoxypropionlsäureethylester

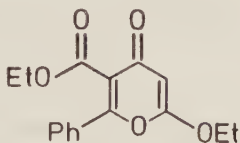
Bei tiefen Temperaturen bildet TEA I mit Phenylpropionlsäurechlorid XXIII (vgl. dazu auch Abschnitt A) das Methylencyclobutenon XXXI.



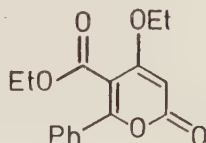
Das Ethoxyderivat XXXI läßt sich durch wasserfreies Methanol in das Methoxyderivat XXXII überführen. Die Umsetzung von XXXI mit Wasser liefert das  $\gamma$ -Pyrone XXXIII, das zu dem  $\alpha$ -Pyrone XXXIV aromatisiert. Von den Verbindungen XXXII und XXXIV liegen Röntgenstrukturen vor.



XXXII

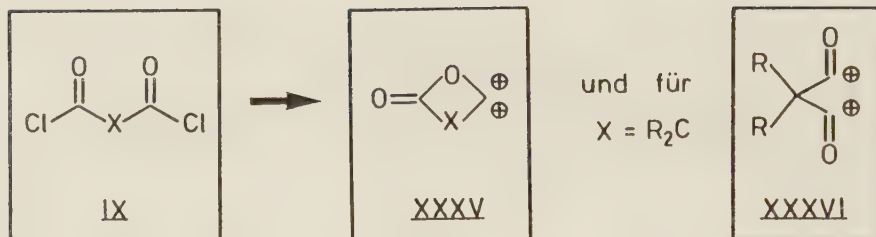


XXXIII



XXXIV

Bei den beschriebenen Umsetzungen fungieren die Dichlorverbindungen IX bzw. XI als Synthons der 1,1- und 1,3-Dikationen XXXV und XXXVI bzw. der 1,1-Dikationen XXXVII, während Phenylpropionlsäurechlorid XXIII als Synthon von Chlorphenylvinylidenketen XXXVIII aufzufassen ist.

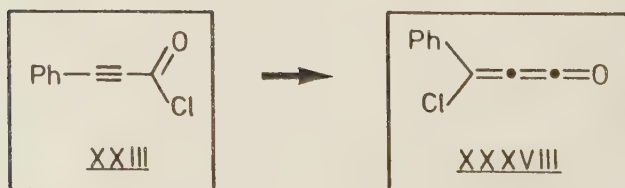


X : s. S. 173

R : s. S. 178



|   | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| x | C | C | S | S | S |
| y | O | S | O | S | — |



## 7. Literaturverzeichnis

- /1/ Im Arbeitskreis von Prof. Saalfrank wird gegenwärtig im Rahmen einer Diplomarbeit (M. Hanek) eingehend studiert, inwieweit Malonester selbst als Dianionquelle gelten kann.
- /2/ R.W. Saalfrank, W. Paul, H. Liebenow, Angew. Chem. 92, 740 (1980).
- /3/ R.W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, H. Schüler, E. Wilhelm, Chem. Ber. 115, 57 (1982).
- /4/ W. Paul, Dissertation, Universität Erlangen (1981).
- /5/ R.W. Saalfrank, E. Ackermann, H. Winkler, W. Paul, R. Böhme, Chem. Ber. 113, 2950 (1980).
- /6/ R. Gompper, U. Wolf, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1388.
- /7/ R. Gompper, J. Schelble, C.S. Schneider, Tetrahedron Lett. 41, 3897 (1978).
- /8/ H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, Angew. Chem. 85, 581 (1973).
- /9/ R. Gompper, U. Wolf, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1406.
- /10/ R.W. Hoffmann, W. Schäfer, U. Bressel, Chem. Ber. 105, 2111 (1972).
- /11/ R.C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. 101, 1722 (1979) und dort zitierte Literatur.

- /12/ E. Hückel, Z. Physik. 70, 204 (1931).
- /13/ E. Hückel, Z. Physik. 76, 628 (1932).
- /14/ E. Heilbronner, P.A. Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer Verlag, Berlin 1966.
- /15/ R.B. Bates, B.A. Hess Jr., C.A. Ogle, L.J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 103, 5052 (1981).
- /16/ D. Wilhelm, Dissertation, Universität Erlangen (1984).
- /17/ J.J. Bahl, R.B. Bates, W.A. Beavers, N.S. Mills, J. Org. Chem. 41, 1620 (1976).
- /18/ W.J. Middleton, E.L. Little, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. 80, 2795 (1958).
- /19/ J. Klein, A. Medlik, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 275.
- /20/ M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).  
Li-Parametrisierung: W. Thiel, T. Clark, unveröff.
- /21/ P. Gund, J. Chem. Ed. 49, 100 (1972).
- /22/ N.F. Phelau, M. Orchin, J. Chem. Ed. 45, 633 (1968).
- /23/ W. Schlenk, E. Bergmann, Liebigs Ann. 463, 98 (1928).
- /24/ H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., in Vorbereitung.

- /25/ G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, Angew. Chem. 94, 141 (1982). Angew. Chem. Suppl. 345 (1982).
- /26/ W.M. Macintyre, M.S. Werkema, J. Chem. Phys. 40, 3563 (1964).
- /27/ P.J. Garratt, R. Zahler, J. Am. Chem. Soc. 100, 7753 (1978).
- /28/ R. West, D. Eggerding, J. Perkins, D. Handy, E.C. Tuazon, J. Am. Chem. Soc. 101, 1710 (1979).
- /29/ R. West, J.W. Downing, S. Inagaki, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 103, 5073 (1981).
- /30/ T.J. Katz, M. Rosenberger, J. Am. Chem. Soc. 84, 865 (1962).
- /31/ G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963).
- /32/ M. Jones Jr., L.O. Schwab, J. Am. Chem. Soc. 90, 6549 (1968).
- /33/ W. Neugebauer, T. Clark, P.v.R. Schleyer, Chem. Ber. 116, 3283 (1983).
- /34/ C.J. Kowalski, K.W. Fields, J. Am. Chem. Soc. 104, 321 (1982).
- /35/ C.J. Kowalski, K.W. Fields, J. Am. Chem. Soc. 104, 1777 (1982).
- /36/ S.P.J.M.v. Nispen, J.H. Bregman, D.G.v. Engen, A.M.v. Leusen, H. Saikachi, T. Kitagawa, H. Sasaki, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 101, 28 (1982).

- /37/ D. Seebach, F. Lehr, Angew. Chem. 88, 540 (1976).
- /38/ D. Seebach, E.W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, Chimica 33, 1 (1979).
- /39/ M. Braun in Nachr. Chem. Tech. Lab. 33, 598 (1985).
- /40/ D. Seebach, A.K. Beck, T. Mukhopadhyay, E. Thomas, Helv. Chim. Acta 65, 1101 (1982).
- /41/ S.P.J.M.v. Nispen, C. Mensink, A.M.v. Leusen, Tetra-  
hedron Lett. 21, 3723 (1980).
- /42/ D.v. Leusen, A.M.v. Leusen, Tetrahedron Lett. 48, 4233  
(1977).
- /43/ A.M.v. Leusen, B.E. Hoogenboom, H. Siderius, Tetra-  
hedron Lett. 23, 2369 (1972).
- /44/ A.M.v. Leusen, O.H. Oldenziel, Tetrahedron Lett. 23,  
2373 (1972).
- /45/ A.M.v. Leusen, H. Siderius, B.E. Hoogenboom, D.v. Leu-  
sen, Tetrahedron Lett. 52, 5337 (1972).
- /46/ O.H. Oldenziel, A.M.v. Leusen, Tetrahedron Lett. 2,  
163 (1974).
- /47/ U. Schöllkopf, Angew. Chem 89, 351 (1977).
- /48/ D. Hoppe, Angew. Chem. 86, 878 (1974).
- /49/ H.H. Vogt, R. Gompper, Chem. Ber. 114, 2884 (1981).

- /50/ E.A. Williams, J.D. Cargioli, A. Ewo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 366.
- /51/ a) H.-J. Gais, J. Vollhardt, A.W. Ball, J. Erdelmeier, K.L. Lukas, Referateband der GDCh-Dozententagung, S. 52, Aachen 1985.  
b) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K.L. Lukas, Angew. Chem. 97, 607 (1985).  
c) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K.L. Lukas, Angew. Chem. 97, 695 (1985).
- /52/ A. Maercker, M. Theis, Angew. Chem. 96, 990 (1984).
- /53/ a) W. Kress, Dissertation, Universität Erlangen (1983).  
b) D. Breiting, W. Morell, K. Grabetz, Z. Naturforsch. 34, 390 (1979).
- /54/ a) A. Maercker, R. Dujardin, Angew. Chem. 97, 612 (1985).  
b) A. Maercker, R. Dujardin, Angew. Chem. 96, 222 (1984).
- /55/ a) E.J. Corey, D. Seebach, R. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 89, 434 (1967).  
b) E.J. Corey, D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965).
- /56/ a) D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969).  
b) D. Seebach, Synthesis 1969, 17.
- /57/ D. Scholz, Liebigs Ann. Chem. 1983, 98.
- /58/ D. Scholz, Liebigs Ann. Chem. 1984, 264.
- /59/ J. Kuwajima, H. Iwasawa, Tetrahedron Lett. 1974, 107.
- /60/ P.A. Grieco, C.S. Pogonowski, J. Org. Chem. 39, 732 (1974).

- /61/ P.A. Grieco, D. Boxler, C.S. Pogonowski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 497.
- /62/ P.A. Grieco, C.S. Pogonowski, J. Am. Chem. Soc. 95, 3071 (1973).
- /63/ F. Cooke, P. Magnus, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 519.
- /64/ T. Hayashi, J. Hori, T. Oishi, J. Am. Chem. Soc. 105, 2909 (1983).
- /65/ C.-N. Hsiao, H. Shechter, Tetrahedron Lett. 25, 1219 (1984).
- /66/ C.-N. Hsiao, H. Shechter, Tetrahedron Lett. 1982, 3455.
- /67/ C.-N. Hsiao, H. Shechter, Tetrahedron Lett. 1982, 1963.
- /68/ P.J. Kociensky, Tetrahedron Lett. 1979, 2649.
- /69/ P.J. Kociensky, J. Org. Chem. 45, 2037 (1980).
- /70/ M.S. Dunn, C.E. Redemann, S. Lauritsen, J. Am. Chem. Soc. 54, 4335 (1932).
- /71/ D. Vorländer, R.v. Schilling, Chem. Ber. 32, 1876 (1899).
- /72/ Macbeth, Stewart, J. Chem. Soc. 29, 11 (1913).
- /73/ F. Schütz, Dissertation, Universität Erlangen, in Vorbereitung.

- /74/ U. Moenius, Dissertation, Universität Erlangen,  
in Vorbereitung.
- /75/ R.W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, Synthesis 1985,  
im Druck.
- /76/ a) G.A. Wildschut, L. Brandsma, J.F. Arens, Rec. Trav.  
Chim. Pays-Bas 88, 1132 (1969).  
b) R. Gompper, D. Lach, Angew. Chem. 83, 46 (1971).  
c) Z. Yoshida, S. Yoneda, T. Miyamoto, S. Miki, Tetra-  
hedron Lett. 1974, 813.  
d) A.P. Zens, P.D. Ellis, R. Ditchfield, J. Am. Chem.  
Soc. 96, 1309 (1974).
- /77/ R.W. Hoffmann, U. Bressel, Angew. Chem. 79, 823 (1967).
- /78/ R.W. Hoffmann, H. Häuser, Tetrahedron 21, 891 (1965).
- /79/ J. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical  
Reactions, Wiley-Interscience, New York 1976.
- /80/ K.N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).
- /81/ R.A. Moss, Acc. Chem. Res. 13, 58 (1980).
- /82/ R.W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, Chem. Ber. 113,  
3477 (1980).
- /83/ R.W. Saalfrank, Tetrahedron Lett. 1973, 3985.
- /84/ R.W. Saalfrank, Tetrahedron Lett. 1975, 4405.
- /85/ R.W. Saalfrank, Habilitationsschrift, Universität  
Erlangen (1976).

- /86/ P. Schierling, Dissertation, Universität Erlangen (1982).
- /87/ J.W. Scheeren, W. Stevens, Rec. Trav. Chim. 85, 793 (1966).
- /88/ J.W. Scheeren, W. Stevens, Rec. Trav. Chim. 88, 897 (1969).
- /89/ D. Bellus, H. Fischer, H. Greuter, P. Martin, Helv. Chim. Acta 61, 1784 (1978).
- /90/ J.W. Scheeren, R. Staps, R. Nivaid, Rec. Trav. Chim. 92, 11 (1973).
- /91/ R.W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 832 (1968).
- /92/ R.W. Hoffmann, U. Bressel, G. Mühl, Chem. Ber. 105, 2104 (1972).
- /93/ D.R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967).
- /94/ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer, Berlin-Heidelberg 1976.
- /95/ W. Runge in The Chemistry of the Allenes (S.R. Lando), Vol. 3, S. 777, Academic Press, London 1982.
- /96/ D.C. England, C.G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 88, 5582 (1966).
- /97/ K. Roth, Dissertation, Universität Erlangen (1983).
- /98/ R. Gompper, U. Jersak, Tetrahedron Lett. 1973, 3409.

- /99/ D. Lach, Dissertation, Universität München (1972).
- /100/ H.U. Siehl, H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. 104, 909 (1982).
- /101/ W. Runge, J. Firl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 913 (1975).
- /102/ D.F. Ewing in Correlation Analysis in Chemistry (N.B. Chapman, J. Shorter), S. 357, Plenum Press, New York 1978.
- /103/ P.R. Wells, Linear Free Energy Relationship, S. 101, Academic Press, London 1968.
- /104/ W. Grahn, Habilitationsschrift, Universität Marburg (1979).
- /105/ W. Runge, W. Kosbahn, J. Kroner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 841 (1977).
- /106/ J.K. Crandall, S.A. Sojka, J. Am. Chem. Soc. 94, 5084 (1972).
- /107/ M.T. Tribble, J.G. Traynham in Advances in Linear Free Energy Relationship (N.B. Chapman, J. Shorter), S. 186, Plenum Press, London 1972.
- /108/ R.H.A.M. Janssen, R.J.J.Ch. Lousberg, M.J.A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 100, 85 (1981).
- /109/ W. Grahn, Liebigs Ann. Chem. 1981, 107.
- /110/ R. Gleiter, R.W. Saalfrank, W. Paul, D.O. Cowan, M. Eckert-Maksic, Chem. Ber. 116, 2888 (1983).

- /111/ C. Baker, D.W. Turner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 480.
- /112/ T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).
- /113/ W. Runge, Prog. Phys. Org. Chem. 13, 315 (1981).
- /114/ W. Runge, W. Kosbahn, J. Kroner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 371 (1975).
- /115/ F. Brogli, J.K. Crandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, S.A. Sojka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2, 455 (1973).
- /116/ R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1255 (1975).
- /117/ P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. 98, 6844 (1976).  
Die Rechnungen wurden mit dem Programm MOPN (Quantum Chem. Prog. Exch. 12, 383 (1979)) ausgeführt.
- /118/ C.R. Brundle, M.B. Robin, N.A. Kuebler, H. Basch, J. Am. Chem. Soc. 94, 1451 (1972).
- /119/ G.H. Schmid, D.G. Garratt, S. Yeroushalmi, J. Org. Chem. 43, 3764 (1978).
- /120/ D.G. Garratt, P. Beaulieu, Can. J. Chem. 57, 119 (1979).
- /121/ K. Izawa, T. Okuyama, T. Fueno, J. Am. Chem. Soc. 95, 4090 (1973).
- /122/ T.L. Jacobs, R.S. Macomber, D. Zucker, J. Am. Chem. Soc. 89, 7001 (1967).

- /123/ a) D.G. Garratt, P.L. Beaulieu, Can. J. Chem. 58,  
1275 (1980).  
b) D.G. Garratt, P.L. Beaulieu, Can. J. Chem. 58,  
2737 (1980).
- /124/ T.L. Jacobs in The Chemistry of the Allenes (S.R. Landor), Vol. 2, S. 453, Academic Press, London 1982.
- /125/ K.v. Auwers, E. Auffenberg, Chem. Ber. 50, 929 (1917).
- /126/ K.v. Auwers, Chem. Ber. 60, 2122 (1927).
- /127/ R.S. Ward in The Chemistry of Ketenes, Allenes and related Compounds (S. Patai), S. 254, Wiley-Interscience, New York 1980.
- /128/ S.J. Davis, J.A. Elvidge, J. Chem. Soc. 1962, 3553.
- /129/ R.W. Saalfrank, W. Rost, Angew. Chem. 95, 328 (1983).
- /130/ H.B. Kagan, Organische Stereochemie, S. 140, Thieme, Stuttgart 1979.
- /131/ E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 177 - 182 und S. 289 - 290, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- /132/ R.G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, 581, 643 (1968).
- /133/ R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- /134/ R.W. Saalfrank, W. Rost, F. Schütz, U. Röß, Angew. Chem. 96, 597 (1984).
- /135/ Y. Kimura, K. Katagiri, S. Tamura, Tetrahedron Lett. 1971, 3137.

- /136/ G.A. Ellestad, W.J. McGahren, M.P. Kunstmann, J. Org. Chem. 37, 2045 (1972).
- /137/ R.L. Yung, J.W. Hylin, D.L. Plucknett, Y. Kawano, R.T. Nagayama, Phytochemistry 5, 795 (1966).
- /138/ H. Kröper in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 561, Thieme, Stuttgart 1963.
- /139/ J.D. Hepworth in Comprehensive Heterocyclic Chemistry (A.R. Katritzky), Bd. 3, S. 737, Pergamon Press, Oxford 1984.
- /140/ F. Effenberger, T. Ziegler, K.-H. Schönwälder, Chem. Ber. 118, 741 (1985).
- /141/ G. Falsone, B. Spur, Liebigs Ann. Chem. 1979, 751.
- /142/ J. Wislicenius, Liebigs Ann. Chem. 242, 24 (1887).
- /143/ J. Scheiber, G. Hopfer, Chem. Ber. 53, 910 (1920).
- /144/ K.v. Auwers, E. Auffenberg, Chem. Ber. 51, 1106 (1918).
- /145/ F.W. Hoffmann, C.A. 65, 3819d (1966).
- /146/ U. Wolf, Dissertation, Universität München (1978).
- /147/ H. Staudinger, H. Hirzel, Chem. Ber. 49, 2522 (1916).
- /148/ E. Ackermann, Dissertation, Universität Erlangen (1981).

- /149/ K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel,  
H.K. Thieme, Angew. Chem. 88, 311 (1976).
- /150/ E. Schaumann, Chem. Ber. 109, 906 (1976).
- /151/ G. Seybold, Ch. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977).
- /152/ D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, Chem. Ber.  
115, 1332 (1982).
- /153/ R. Mayer, H. Kröber, Z. Chem. 15, 91 (1975).
- /154/ M.S. Raasch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966, 577.
- /155/ M.S. Raasch, J. Org. Chem. 37, 1347 (1972).
- /156/ E. Schaumann, W. Walter, Chem. Ber. 107, 3562 (1974).
- /157/ G.H. Birum, C.N. Mathews, J. Am. Chem. Soc. 90, 3842  
(1968).
- /158/ H.J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, Angew. Chem.  
87, 34 (1975).
- /159/ M. Parmantier, J. Galloy, M.v. Meersche, H.G. Viehe,  
Angew. Chem. 87, 33 (1975).
- /160/ G. Seybold, Tetrahedron Lett. 1974, 555.
- /161/ P. Yates, D.R. Moore, T.R. Lynch, Can. J. Chem. 49,  
1456 (1971).
- /162/ P. Yates, T.R. Lynch, D.R. Moore, Can. J. Chem. 49,  
1467 (1971).

- /163/ W. Schroth, D. Schmiedl, A. Hildebrandt, Z. Chem. 14, 92 (1974).
- /164/ A.J. Kirby, Tetrahedron 22, 3001 (1966).
- /165/ M.S. Raasch, J. Org. Chem. 35, 3470 (1970).
- /166/ E. Block in Organic Sulfur Chemistry (R.K. Freidlina, A.E. Skorova), S. 15, Pergamon Press, Oxford 1981.
- /167/ P.A.T.W. Porskamp, A.M.v.d. Wijdeven, B. Zwanenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 102, 506 (1983).
- /168/ G. Opitz, Angew. Chem. 79, 161 (1967).
- /169/ W. Walter, O.H. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1584.
- /170/ W. Walter, J. Curts, Chem. Ber. 93, 1511 (1960).
- /171/ J.F. King, T. Durst, J. Am. Chem. Soc. 85, 2676 (1963).
- /172/ B. Zwanenburg, L. Thijs, J. Strating, Tetrahedron Lett. 1967, 3453.
- /173/ A.G. Schultz, R.H. Schlessinger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 1483.
- /174/ L. Corlsen, N. Harrit, A. Holm, J. Chem. Soc., Perkin I 1976, 1404.
- /175/ B. Zwanenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 101, 1 (1982).
- /176/ P.A.T.W. Porskamp, R.C. Haltiwanger, B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. 1983, 2035.

- /177/ E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki,  
Angew. Chem. 88, 380 (1976).
- /178/ V.P. Rao, V. Ramamurthy, Synthesis 1985, 526.
- /179/ E. Block, A. Wall, Tetrahedron Lett. 26, 1425 (1985).
- /180/ B.G. Lenz, H. Regeling, B. Zwanenburg, Tetrahedron  
Lett. 25, 5947 (1984).
- /181/ a) A. Elsässer, W. Sundermeyer, D.S. Stephenson, Chem.  
Ber. 118, 116 (1985).  
b) M. Eschwey, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 116, 1623  
(1983).
- /182/ A. Elsässer, W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 24,  
2141 (1983).
- /183/ P.A.T.W. Porskamp, M.v.d. Leij, B.H.M. Lammerink,  
B. Zwanenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 102, 400  
(1983).
- /184/ R.W. Saalfrank, W. Rost, Angew. Chem., 1985, im Druck.
- /185/ E. Block, A.A. Bazzi, L.K. Revelle, J. Am. Chem. Soc.  
102, 2490 (1980).
- /186/ S.S. Bhattacharjee, H. Ila, H. Junjappe, Synthesis,  
1984, 249.
- /187/ E. Lutz, J.-F. Biellmann, Tetrahedron Lett. 26, 2789  
(1985).
- /188/ H.J. Backer, J. Strating, C.M.H. Cool, Rec. Trav.  
Chim. Pays-Bas 58, 778 (1939).

- /189/ S. Piettre, Z. Janousek, R. Merenyi, H.G. Viehe,  
Tetrahedron 41, 2527 (1985).
- /190/ E. Block, R.E. Penn, L.K. Revelle, J. Am. Chem. Soc.  
101, 2200 (1979).
- /191/ G.W. Kutney, J.W.J. Still, Can. J. Chem. 58, 1233  
(1980).
- /192/ G.W. Kutney, K. Turnbull, Chem. Rev. 1982, 333.
- /193/ A. Senning, Angew. Chem. 91, 1006 (1979).
- /194/ K. Oka, J. Org. Chem. 44, 1736 (1979).
- /195/ R.A. Grimm, J. Org. Chem. 33, 3642 (1968).
- /196/ H.G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks, R. Merenyi, J.M.F. Oth,  
Angew. Chem. 79, 53 (1967).
- /197/ J. Ficini, C. Barbara, Tetrahedron Lett. 1966, 6425.
- /198/ J. Ficini, Tetrahedron 32, 1449 (1976).
- /199/ H. Hopf in The Chemistry of Ketenes, Allenes and  
related Compounds (S. Patai), S. 783, Wiley-Inter-  
science, New York 1980.
- /200/ D.R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967).
- /201/ W. Ried, A. Marhold, Chem. Ber. 106, 2455 (1973).
- /202/ D. Seebach in Methoden der Organischen Chemie (Houben-  
Weyl), Bd. IV/4, S. 426, Thieme, Stuttgart 1971.

- /203/ P.J. Brogden, C.D. Gabbutt, J.D. Hepworth in Comprehensive Heterocyclic Chemistry (A.R. Katritzky), Bd. 3, S. 632, Pergamon Press, Oxford 1984.
- /204/ S. Searles in Comprehensive Heterocyclic Chemistry (A.R. Katritzky), Bd. 7, S. 375, Pergamon Press, Oxford 1984.
- /205/ D.H. Williams, J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- /206/ Organikum, S. 467, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.



## L e b e n s l a u f

Walter Rost

Geboren: 17. Februar 1954 in Neustadt/Aisch

Eltern: Konrad und Johanna Rost, geb. Schuster

Volksschule: 1960 - 1966 in Markt Baudenbach

Realschule: 1966 - 1970 in Neustadt/Aisch

Gymnasium: 1970 - 1973 Hardenberg-Gymnasium Fürth/Bayern

Wehrdienst: 1.7.1973 - 30.9.1974

Studienbeginn: Wintersemester 1974/75 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorprüfung: Februar 1978

Diplomchemiker-Hauptprüfung: Juni 1981

Diplomarbeit: August 1981 bis Juli 1982 bei Prof. Dr. R.W. Saalfrank

Dissertation: seit August 1982





**COPY**  **PRINT**

*Klaus Feller  
Marquardsenstr. 21*

*8520 Erlangen  
Tel.: 0 91 31 / 24 220*